

琉球大学学術リポジトリ

サンゴ骨格への微量元素の共沈を規定するサンゴ礁環境因子に関する研究

メタデータ	言語: 出版者: 田中健太郎 公開日: 2021-12-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 健太郎, Tanaka, Kentaro メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/21232

学位論文

サンゴ骨格への微量元素の共沈を規定する

サンゴ礁環境因子に関する研究

**Studies on factors controlling coprecipitation of
minor and trace elements in coral skeletons associated with
coral reef environments**

A Dissertation Submitted to Graduated School of Engineering and Science of
the University of the Ryukyus in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctor of Science

2011年3月

琉球大学大学院理工学研究科
海洋環境学専攻

田中健太郎

学位論文

サンゴ骨格への微量元素の共沈を規定する
サンゴ礁環境因子に関する研究

2011年3月
(平成23年度)

琉球大学大学院理工学研究科
海洋環境学専攻

田中健太郎

Studies on factors controlling coprecipitation of minor and trace elements
in coral skeletons associated with coral reef environments

A Dissertation Submitted to Graduated School of Engineering and Science of
the University of the Ryukyus in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Doctor of Science

Thesis submitted by
Kentaro Tanaka

March, 2011

サンゴ骨格への微量元素の共沈を規定する
サンゴ礁環境因子に関する研究

田中健太郎

本論文は博士（理学）の学位論文として適切であると認めます。

論文審査会

印

(主査)

印

印

(様式第3号)

論 文 要 旨

論 文 題 目

サンゴ骨格への微量元素の共沈を規定するサンゴ礁環境因子に関する研究

Studies on factors controlling coprecipitation of minor and trace elements in coral skeletons

associated with coral reef environments

Abstract

The purpose of this study is to investigate the relationship between minor element in coral skeleton and seawater environment such as carbonate equilibrium system and heavy metal pollution.

In order to elucidate the controlling factors for fluoride incorporation into coral aragonite (CaCO_3), the mole ratio of fluorine to calcium (F/Ca) in coral skeletons was analyzed by using the ion-chromatograph method. The analyzed F/Ca in coral shows a simple linear correlation with calculated seawater $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$. This finding suggests that F/Ca in coral skeletons is possibly controlled by carbonate ion concentration in seawater. Such a correlation was also observed between non-symbiotic coral from Tosa Bay (water depth 185-350 m), Japan and calculated $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ in deep water.

In order to elucidate the controlling factors for boron concentration in coral aragonite, the mole ratio of boron to calcium (B/Ca) in coral skeletons was determined by using prompt gamma ray analysis (PGA). Assuming the ion-exchange reaction: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) = \text{Ca}(\text{HBO}_3)(\text{s}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ for the coprecipitation process of B in coral aragonite, B/Ca is expressed as: $\text{B}/\text{Ca} = K'_\text{B} [\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$, suggesting that B/Ca in coral is controlled by K'_B and seawater $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$. With an increase in temperature (19-29 °C), the value of K'_B clearly shows a trend of decrease at ~50%, while seawater $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ increases at ~35%, indicating that temperature dependence of K'_B is larger than that of seawater $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$. Therefore B/Ca in coral decreases with increasing temperature. This finding suggests that B/Ca in coral is mainly controlled by K'_B which has strong temperature dependency.

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) technique was applied for the analysis of heavy metal (V, Cd, Hg, Pb) content in *Porites* corals collected from Khang Khao Island between 1982-2008 in order to elucidate the anthropogenic input of heavy metals into the Gulf of Thailand. For some coral samples from Khang Khao, unsystematic variation and large peaks in metal content are observed. The average metal content in Khang Khao coral is larger than that in coral from an unpolluted reef (Rukan-sho, Okinawa). These findings indicated that the Gulf of Thailand is suffered from discontinuous inputs of anthropogenic heavy metals between 1980's to 2000's.

氏 名 田中健太郎

謝辞

学部生時代から現在までの6年間に渡り、ご指導いただいた指導教員の大出茂教授に感謝します。

イオンクロマトグラフィーを使った分析の補助をしていただいた琉球大学地学系技官の小野朋典氏に感謝致します。LA-ICP-MSを使った分析では、Sheffield大学(英国)のCameron McLeod教授とAlan Cox氏にお世話になりました。また、Sheffield大学のCentre for Analytical Scienceのみなさんには暖かく接していただきました。みなさんどうもありがとうございました。放射化分析では、東京大学共同利用管理本部(開放研究室)のみなさんと日本原子力研究開発機構の松江秀明博士にお世話になりました。ありがとうございました。琉球大学のICP-MSを使った分析では、地学系の新城竜一教授にご協力していただき、感謝致します。サンゴ試料の採取にご協力していただいたBhurapa大学(タイ)のS. Srirattanachai教授、水産総合研究所の藤岡義三博士、お茶の水大学の清本正人教授、以前研究室に在籍していたA. A. Ramos博士に感謝致します。論文の英語表現の向上に協力していただいたR. Bogan氏に感謝します。また、本論文を査読していただいた、渡久山章教授と新城竜一教授に感謝致します。

目次

第1章 序論

- 1.1 大気中二酸化炭素濃度の増加 1
- 1.2 表層海水酸性化 1
- 1.3 サンゴ骨格中の微量元素と海洋環境 3
- 1.4 サンゴ礁の重金属汚染 4
- 1.5 本研究の目的 5

第2章 造礁サンゴ骨格中のフッ素含量を規定する環境因子

- 2.1 はじめに 8
- 2.2 方法 9
 - 2.2.1 サンゴ試料と分析方法 9
 - 2.2.2 サンゴ礁海水の水質データ 10
- 2.3 結果と考察 11
 - 2.3.1 サンゴ骨格中のフッ素含量 11
 - 2.3.2 サンゴ骨格中のフッ素含量と海水中の炭酸イオン濃度 11
 - 2.3.3 サンゴ骨格中のフッ素含量と海水温 14
 - 2.3.4 サンゴ骨格中のフッ素含量の季節変動 15
- 2.4 まとめ 18

第3章 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量を規定する環境因子

- 3.1 はじめに 32
- 3.2 方法 33
 - 3.2.1 非共生サンゴ試料とサンゴ骨格中のフッ素の定量 33
- 3.3 結果と考察 33
 - 3.3.1 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量 33
 - 3.3.2 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量と海水中の炭酸イオン濃度の関係 34
 - 3.3.3 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量と海水温の関係 37
- 3.4 まとめ 39

第4章 造礁サンゴ骨格中のホウ素含量を規定する環境因子

- 4.1 はじめに 53
- 4.2 方法 54

4.2.1	サンゴ骨格試料と分析方法	54
4.2.2	サンゴ礁海水の水質データ	55
4.3	結果と考察	56
4.3.1	サンゴ骨格中のホウ素含量	56
4.3.2	サンゴ骨格中のホウ素含量と海水中の重炭酸イオン濃度の関係	56
4.3.3	サンゴ骨格中のホウ素含量と海水温の関係	58
4.4	まとめ	59

第5章 LA-ICP-MS法によるタイ湾サンゴ骨格中の重金属の定量: タイ湾への重金属の流出のモニタリング

5.1	はじめに	70
5.2	方法	70
5.2.1	試料と標準物質	70
5.2.2	線分析	71
5.2.3	面分析	72
5.3	結果と考察	72
5.3.1	線分析	72
5.3.1.1	標準試料	72
5.3.1.2	サンゴ骨格中の微量元素含量	73
5.3.2	面分析	79
5.4	まとめ	80

第6章 結論

引用文献	94
------	----

List of tables

Table 2-1 Fluoride and calcium contents in coral skeletons. 19

Table 2-2 Sampling location, number of samples, average value of F/Ca in coral aragonite, salinity, total alkalinity (A_T), sea surface temperature, estimated pCO_2 and calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ and K'_F 21

Table 2-3 Salinity, A_T and pCO_2 used for the calculation of $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ and constant value of a and b in equation (2-10) and the regression line in Fig. 2-4b. 22

Table 2-4 Distance from top of a coral core sample from Sesoko Island, Okinawa, F/Ca in coral, SST observed at Okinawa Ocean Expo Park and calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ and K'_F 23

Table 3-1 *Flabellum* coral samples, sampling depth and F/Ca in coral skeleton and the calculated values of $[F^-]$, $[CO_3^{2-}]$ and $[F^-]/[CO_3^{2-}]$ in seawater and seawater temperature. 41

Table 3-2 Water depth, temperature, salinity, phosphate concentration, alkalinity, dissolved inorganic carbon observed on MR05-05, calculated carbonate concentration and calculated $[F^-]/[CO_3^{2-}]$ 42

Table 3-3 Table 4-3 Water depth, temperature, salinity and $[PO_4^{3-}]$ observed in Tosa Bay by KH-95-1, estimated values of alkalinity (A_T) and dissolved inorganic carbon (DIC), calculated values of $[CO_3^{2-}]$ and $[F^-]/[CO_3^{2-}]$ 44

Table 4-1 Boron and calcium contents in coral skeletons. 61

Table 4-2 Sampling location, number of samples, average value of B/Ca in coral aragonite, salinity, total alkalinity (A_T), sea surface temperature, estimated pCO_2 and calculated $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ and K'_B 65

Table 5-1 Multi-elements mixed solutions used for $CaCO_3$ synthesis, metal in mixed solutions, concentration and amount of metal. 81

Table 5-2 Signal ratio by LA-ICP-MS and mole ratio of V/Ca, Cd/Ca, Ba/Ca, Hg/Ca and Pb/Ca in Synthetic $CaCO_3$ standards and JCp-1. 82

Table 5-3 Average, standard deviation (1σ), minimum and maximum value of mole ratio of metal to calcium in coral samples from Khang Khao Island, Thailand and Rukan-sho, Okinawa. 83

List of figures

- Fig. 1-1 (a) Historical change in atmospheric CO₂ and calculated surface seawater pH (NBS scale) at 25°C and 1 atm. Atmospheric CO₂ concentration data derived by Etheridge *et al.* (1996) is plotted every 15 years until 1970. After 1955, data measured from in situ air samples at Mauna Loa (Keeling 2007) is incorporated annually between 1959 and 2007. We used predicted CO₂ concentration of 560 ppm in 2065 and 700 ppm in 2100. (b) Changes in seawater [CO₃²⁻] and saturation state with respect to aragonite ($\Omega_{\text{aragonite}}$) calculated from change in CO₂ concentration. 7
- Fig. 2-1 Map showing sampling locations, Pohnpei, Khang Khao, Cebu, Okinawa (Mizugama, Rukan-sho and Sesoko Island), Tosa Bay, Sakai port and Tateyama. 24
- Fig. 2-2 The relationship between F/Ca in coral and the calculated $[\text{F}^-]^2(\text{aq})/[\text{CO}_3^{2-}](\text{aq})$. Data are shown in Table 2-2. The regression line is calculated as $\text{F/Ca} = -0.242 [\text{F}^-]^2(\text{aq})/[\text{CO}_3^{2-}] (r^2 = 0.78)$ 25
- Fig. 2-3 Relationship between calculated K'_{F} and sea surface temperature. The regression curve is calculated as $K'_{\text{F}} = -5.55 \text{ SST} + 614$ 26
- Fig. 2-4 (a) Relationship between SST and calculated CO₃²⁻ concentration at the salinity (34.5 psu) and five pCO₂ concentration (340 - 380 μatm). × plot is calculated at the salinity (32.5 psu) and pCO₂ (360 μatm). (b) Relationship between SST and calculated $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ at the salinity (34.5 psu) and five pCO₂ concentration (340 - 380 μatm). × plot is calculated at the salinity (32.5 psu) and pCO₂ (360 μatm). 27
- Fig. 2-5 Logarithmic relationship between F/Ca content in coral and annual average sea surface temperature. The regression line is calculated as $\log [\text{F/Ca}] = -0.934 \log [\text{SST}] + 1.95 (r^2 = 0.878)$ 28
- Fig. 2-6 (a) F/Ca (open diamond) along the growth line (depth: 2 - 10 mm) of a core sample collected from Sesoko Island, Okinawa. Using the observed SST data and the regression line of Fig. 2-5, the calculated F/Ca data (open circle) are plotted in the figure as described in the text. (b) SST observed at the Okinawa Ocean Expo Park from Feb 1995 to March 1996. 29
- Fig. 2-7 Relationship between F/Ca in a core sample from Sesoko Island, Okinawa and calculated sea water $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ (red diamond). The regression curve is

calculated as: $F/Ca = 0.223 [F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ ($r^2 = 0.919$). Data plot in Fig. 2-2 are also shown.

	30
Fig. 2-8	Relationship between calculated K'_F and SST (red diamond). Regression curve is calculated as: $K'_F = -3.19 SST + 519$ ($r^2 = 0.559$). Data plot in Fig. 2-3 are also shown.	31
Fig. 3-1	Map showing Tosa Bay, Japan and AS02 site in KH 95-1 cruise.	45
Fig. 3-2	Relationship between F/Ca in <i>Flabellum</i> corals and water depth.	46
Fig. 3-3	(a) Relationship between water depth and seawater $[CO_3^{2-}]$ calculated from data shown in Table 3-2 observed by MR 05-05 leg 2. (b) Relationship between water depth and seawater $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ calculated from data shown in Table 3-2 observed by MR 05-05 leg 2.	47
Fig. 3-4	(a) Relationship between total alkalinity (A_T) and salinity (S) observed by MR 05-05 leg 2. The regression curve is calculated as: $A_T = 0.0519 S + 0.478$ ($r^2 = 0.872$). (b) Relationship between total dissolved inorganic carbonate (DIC) and $[PO_4^{3-}]$ observed by MR 05-05 leg 2. The regression curve is calculated as: $DIC = 0.0337 \ln ([PO_4^{3-}]) + 2.07$ ($r^2 = 0.967$).	48
Fig. 3-5	(a) Relationship between F/Ca in <i>Flabellum</i> corals and calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$. The regression curve is calculated as: $F/Ca = 0.226 [F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ ($R^2 = 879$). (b) Comparison between F/Ca in corals and seawater $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ obtained from <i>Flabellum</i> corals and symbiotic corals (Fig. 2-2 and Fig. 2-7).	49
Fig. 3-6	Relationship between calculated K'_F and seawater temperature.	50
Fig. 3-7	(a) Relationship between seawater temperature and seawater $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ at constant value of salinity (34.5 psu) and water pressure (100 dbar) and two DIC values (2.0, 2.1 mmol/kg) and three A_T values (2.26-2.28 mmol/mol). (b) Relationship between seawater temperature and seawater $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ at constant value of salinity (34.5 psu), A_T (2.27 mmol/kg) and DIC (2.0 mmol/kg) and four pressure (100-400 dbar).	51
Fig. 3-8	Relationship between F/Ca content in non-symbiotic coral and seawater temperature (T) in Tosa Bay. The regression line is calculated as $F/Ca = -0.243 T + 10.1$ ($r^2 = 0.909$).	52
Fig. 4-1	Relationship between B/Ca in coral and calculated $[B(OH)_4^-]$ (aq)/ $[HCO_3^-]$ (aq).	

The regression curve (solid line) is calculated as: $B/Ca = -0.00970 [B(OH)_4^-]/[HCO_3^-] + 1.10$ ($r^2 = 0.685$). Dashed lines represent K'_B values (0.006-0.016). 66

Fig. 4-2 Relationship between calculated K'_B and SST. The regression line is calculated as: $K'_B (x10^3) = -0.603 SST + 24.6$ ($r^2 = 0.828$). 67

Fig. 4-3 Relationship between calculated $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ and temperature at the salinity (34.5 psu) and five pCO_2 concentration (340-380 μatm). \times plot is calculated at the salinity (32.5 psu) and pCO_2 (360 μatm). 68

Fig. 4-4 Relationship between B/Ca in coral and SST. The regression curve is calculated as: $B/Ca (mmol/mol) = -0.0169 T + 0.961$ ($r^2 = 0.665$). Also shown are two other published B/Ca-SST calibrations (Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999). 69

Fig. 5-1 Map showing sampling locations. (a) The Gulf of Thailand and Rukan-sho, Okinawa, (b) Khang Khao Island. Box in the figure shows the estuary of Chao Phraya River. 84

Fig. 5-2 Calibration curves of metal-to-calcium ratio obtained from synthetic $CaCO_3$ standards (Table 5-2). (a) Calibration curve for V/Ca is calculated as: $V/Ca (\mu mo/mol) = 4.62 V/Ca (x10^3 cps/cps) + 0.238$ ($r^2 = 0.998$). (b) Calibration curve for Cd/Ca is calculated as: $Cd/Ca (\mu mo/mol) = 27.5 Cd/Ca (x10^3 cps/cps) - 5.30$ ($r^2 = 0.992$). (c) Calibration curve for Ba/Ca is calculated as: $Ba/Ca (\mu mo/mol) = 20.5 Ba/Ca (x10^3 cps/cps) - 24.3$ ($r^2 = 0.973$). (d) Calibration curve for Pb/Ca is calculated as: $Pb/Ca (\mu mo/mol) = 2.79 Pb/Ca (x10^3 cps/cps) - 3.37$ ($r^2 = 0.984$). 85

Fig. 5-3 Line analyses of metal-to-calcium ratio in Khang Khao corals. (a) Ba/Ca, (b) V/Ca, (c) Cd/Ca, (d) Hg/Ca and (e) Pb/Ca are shown. Horizontal axis is estimated from a constant growth rate (20 mm/yr) of Khang Khao corals and distance of laser ablation track. 86

Fig. 5-4 (a) Photograph of the sliced coral sample from Khang Khao Island (KK-98) ablated by laser for two-dimensional analysis. Upper side represents the sample surface. The two-dimensional distribution of (b) $^{208}Pb/^{42}Ca$ and (c) $^{137}Ba/^{42}Ca$ in KK-98. Number beside the color scale bar indicates count ratio in two-dimensional distribution. 89

Fig. 5-5 Variation of count ratio of $^{208}Pb/^{42}Ca$ and $^{137}Ba/^{42}Ca$ in Khang Khao coral measured along 21st and 35th lines. (a) Pb/Ca in 21st line. (b) Pb/Ca in 35th line.

(c) Ba/Ca in 21st line. (d) Ba/Ca in 35th line. The filtering procedure was carried out described in the text.

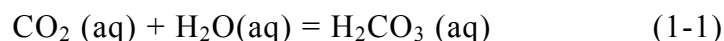
第 1 章 序論

1.1 大気中二酸化炭素濃度の増加

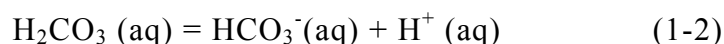
二酸化炭素 (CO₂) は温室効果ガス的一种で、大気中の CO₂ 濃度の増加に伴い気温が上昇する。南極大陸のヴォストーク基地で採掘された氷床コアの分析から、過去 42 万年間の大気中 CO₂ 濃度と気温の変遷が復元され、大気中 CO₂ 濃度はおよそ 200-280 ppm の一定の範囲で周期的な変動を繰り返していたことがわかった (Petit et al., 1999)。Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC) により、南極の Law Dome の氷床コアに記録された西暦 1010-1975 年の大気中 CO₂ 濃度のデータが公表されている (Etheridge et al. 1996)。また、1958 年からハワイのマウナロア山で大気中 CO₂ 濃度の観測が開始され、1958 年から 2008 年までの観測値が公表されている (Keeling et al., 2009)。これらの大気中 CO₂ 濃度データ (Etheridge et al. 1996; Keeling et al., 2009) を使って、産業革命以前の 1805 年から 2008 年までの大気中 CO₂ 濃度を Fig. 1-1a に示す。19 世紀後半の産業革命以降、人間活動の発達とともに石炭や石油などの化石燃料が大量に消費され、大気中に化石燃料由来の CO₂ が排出された結果、大気中 CO₂ 濃度は過去 42 万年に例を見ない速度で増加し、2009 年の大気中 CO₂ 濃度は ~390 ppm に達した (Fig. 1-1a, Keeling et al., 2009)。このような急激な大気中 CO₂ 濃度増加は地球温暖化現象の主な原因の一つと考えられている。気候変動に関する政府間パネル (IPCC) により将来の大気中の CO₂ 濃度のシナリオがいくつか策定された。そのうちの一つである IS92a シナリオを Fig. 1-1a に示す。IS92a シナリオでは、大気中 CO₂ 濃度が 2060 年までに現在のおよそ 2 倍 (560 ppm) まで上昇し、今世紀末には 700 ppm に到達すると予測される (Fig. 1-1a)。

1.2 表層海水酸性化

大気中に排出される人為起源の CO₂ のうち、1/3-1/2 が海水に吸収されると考えられている (Sabine et al., 2004)。海水に吸収された CO₂ は H₂O と反応し、炭酸 (H₂CO₃) を形成する:



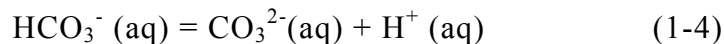
この反応で生じる H₂CO₃ が次のように酸解離する:



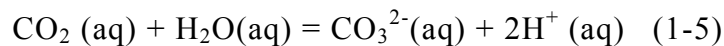
ただし、 H_2CO_3 は海水中にほとんど存在しないため、1-1 式と 1-2 式をまとめ次のように書ける:



重炭酸イオン(HCO_3^-)がさらに解離する反応は次式でかける:



1-3、1-4 式をまとめると、次式が得られる:



この式から、大気中 CO_2 濃度の増加にともない海水中の溶存 CO_2 濃度が増加すると 1-5 式の反応が右に進み、海水中の H^+ が増加して pH が減少することがわかる。大気中 CO_2 濃度の増加による表層海水 pH の低下は海水酸性化と呼ばれている。大気と表層海水で CO_2 が平衡状態にあると仮定し、海水の炭酸塩平衡に基づき、海水中の溶存 CO_2 濃度 ($p\text{CO}_2$) とアルカリ度から表層海水中の pH を計算することができる。この計算は海水温、塩分、アルカリ度がそれぞれ 25°C 、35 psu、2.3 mmol/kg に一定として行う。計算した pH(NBS)を Fig. 1-1a に示す。大気中 CO_2 濃度が~280 ppm だった 1805 年ころに海水の pH は~8.3 だったが、2008 年までに大気中 CO_2 濃度が~390 ppm に到達すると海水の pH は~8.2 までおよそ 0.1 減少したと計算される。また 2100 年に大気中 CO_2 濃度が 700 ppm に到達すると仮定すると、表層海水中の pH は~8.0 まで減少すると計算される。

海水の pH は炭酸平衡と密接な関係を持つ。pH の計算と同じ条件を使って、表層海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ を計算する。計算した海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ を Fig. 1-1b に示す。1805 年から 2008 年までに $[\text{CO}_3^{2-}]$ は~260-220 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ まで減少し、2100 年に大気中 CO_2 濃度が 700 ppm に到達すると仮定した場合、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ は~150 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ まで減少すると計算される。また、表層海水のアラレ石に対する飽和度 ($\Omega_{\text{aragonite}}$) は次式で定義される: $\Omega_{\text{aragonite}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]/K_{\text{sp}}$ (K_{sp} は海水中的のアラレ石の溶解度積を示す)。したがって、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の減少で $\Omega_{\text{aragonite}}$ は減少するといえる。同様の条件を使って計算した $\Omega_{\text{aragonite}}$ を Fig. 1-1b に示す。 $\Omega_{\text{aragonite}}$ は 1805-2008 年にかけて $\Omega_{\text{aragonite}}$ は~4.0-3.3 まで減少し、大気中 CO_2 濃度が 700 ppm になると~2.2 まで減少することが Fig. 1-1b に示した計算値からわかる。

海洋には、海水中のカルシウムイオン (Ca^{2+}) と CO_3^{2-} から炭酸カルシウム (CaCO_3) の殻や骨格を形成する生物が生息している。海水酸性化が進行し海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ と $\Omega_{\text{aragonite}}$ が減少するとこれらの生物の骨格形成 (石灰化) が阻害される恐れがある (Orr et al., 2005)。したがって、大気中の CO_2 濃度の増加が海洋生物の石灰化を阻害する可能性があるといえる。石灰化を行う生物のうち、有孔虫やサンゴは海洋の一次生産を担っている。また、造礁サンゴは石灰化により豊かな生態系の基盤となるサンゴ礁を形成する。これらの生物の石灰化が阻害されると、海洋の生産性や生物多様性の低下が懸念される。そこで、大気中 CO_2 濃度の増加が海洋生物に与える影響を予測することが、今後の海洋環境学の重要な課題の一つと考える。そのためには、大気中 CO_2 濃度の増加に伴う海水中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ や pH などの海水炭酸平衡系のパラメータの変化を定量的に推定する必要がある。過去の大気中 CO_2 濃度の変動に対する海水の炭酸平衡の応答を解析することができれば、今後の海水中の炭酸平衡の変化を予測する重要な手がかりになると考えられる。

1.3 サンゴ骨格中の微量元素と海洋環境

サンゴ礁は熱帯から亜熱帯の海域に分布する。サンゴ礁を形成する造礁サンゴは石灰化により炭酸カルシウム (アラレ石) の骨格を形成しながら成長する。石灰化の際、カルシウム以外のアルカリ土類金属 (Mg, Sr, Ba など) も海水中からアラレ石骨格中へ共沈し、共沈する元素の含量はサンゴが生育した海水の水温、栄養塩濃度など海水の性質に影響を受けることが報告された (Smith et al., 1979; Lie et al., 1989; Beck et al., 1992; Mitsuguchi et al., 1996; Fallon et al., 1999)。このうち、Mg, Sr と Ca のモル比 (Mg/Ca, Sr/Ca) はサンゴが生育したサンゴ礁の海水温と相関を持ち、サンゴ礁の表層海水温 (SST) のプロキシとして利用できる (Smith et al., 1979; Beck et al., 1992; Mitsuguchi et al., 1996 など)。また、サンゴ骨格中の酸素同位体比 ($\delta^{18}\text{O}$) は海水温と海水中の $\delta^{18}\text{O}$ によって規定されるため、海水温のみに規定される Sr/Ca などと $\delta^{18}\text{O}$ を測定して過去の海水中の塩分を復元する試みがなされた (Gagan et al., 1994)。

1990 年代後半にはレーザー技術を応用したサンゴ骨格中の微量元素の分析が活発に行われるようになった (Hart and Cohen, 1996; Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999; Alibert et al., 2003; Akagi et al., 2004; Edinger et al., 2008)。Hart and Cohen (1996) は Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) を使ってサンゴ骨格中の微量元素を測定し、Sr/Ca と Mg/Ca の他に F/Ca と B/Ca も温度と相関を持つ可能性を指摘した。一方、岩石や隕石などの地球化学的試料中の微量元素含量の分析法としてレーザー照射装置と誘導結合プラズマ質量分析計を連結させた Laser Ablation-Inductivity

Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) が開発された (Halliday et al., 1998)。LA-ICP-MS 法を使ってサンゴ骨格中の B、Mg、Sr、Ba、U などの微量元素含量が測定され、B/Ca、Mg/Ca、Sr/Ca、U/Ca は海水温と相関を持つことが報告された (Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999 など)。サンゴ骨格中の Ba/Ca に関する研究では、溶存バリウム濃度は河川水と深層海水中で高いことから、サンゴ骨格中の Ba/Ca は河川水の流入や深層水の湧昇の影響を受けることが報告された (Fallon et al. 1999; McCulloch et al. 2003; Alibert et al. 2003; Wyndham et al. 2004)。また、LA-ICP-MS 法はサンゴ骨格中の Cd などの重金属、Y や La などの希土類元素の定量にも応用できることが報告された (Alibert et al., 2003; Akagi et al., 2004)。

海水の温度、塩分、栄養塩以外にも pH のプロキシが研究された (Hemming and Hanson, 1992)。Hemming and Hanson (1992)により、サンゴ骨格中のホウ素同位体組成 ($\delta^{11}\text{B}$) が海水の pH と相関を持つことが示された。サンゴ骨格中の $\delta^{11}\text{B}$ と表層海水の pH の関係に基づき、過去 200 年間のグレートバリアーの pH が推定され、1940 年代から 2000 年代にかけて pH の減少が示された (Wei et al., 2009)。また、炭酸カルシウム (方解石) で形成される有孔虫の殻の $\delta^{11}\text{B}$ から過去数十万年-数百万年前の海水の pH を推定する試みがなされた (Foster, 2008; Honisch et al., 2009)。過去のサンゴ礁海水の pH が計算できれば、海水温・塩分・アルカリ度などの推定値と組み合わせ、海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ や $p\text{CO}_2$ を計算することができる。しかし、海水温・塩分・アルカリ度などの推定には誤差が生じ、海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ や $p\text{CO}_2$ の計算値にも誤差が伝播する。大気中 CO_2 濃度の変動が、炭酸塩骨格の形成と密接な関係を持つ海水中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の変動に与える影響を定量的に評価するには、海水中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ を直接かつ正確に記録するプロキシが必要とされる。しかし、海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ を直接かつ正確に記録するプロキシはあまり報告されていない (Yu and Elderfield, 2007)。

1.4 サンゴ礁の重金属汚染

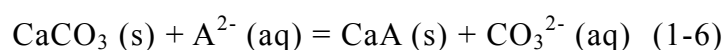
鉛、カドミウム、水銀などの重金属は工業分野などで広く利用され有用であると同時に有毒性を持つ。鉛 (Pb) は紀元前から利用され、産業革命以降、鉛の使用量は急激に増加した (Nriagu, 1998)。また 1920 年代から鉛はガソリン中にアンチノッキング剤として添加された。1990 年代までにはほとんどの国で使用が規制されたが、鉛を添加したガソリンの使用による環境中への鉛の流出が懸念された (Inoue et al., 2006)。カドミウム (Cd) は 1817 年に単離が成功し、1850 年代から塗料や電池の材料として利用されはじめた。人類による使用の歴史は鉛より新しいが、カドミウムも有毒性を持ち、富山県の神通川流域では上流で行われていた亜鉛を含む鉱石の精錬によりカドミウムが河川水中に排出されイタイイタイ病の原因となった。水銀 (Hg) は常温で液体の金属元素で、

他の金属とアマルガムと呼ばれる合金を形成する。この性質を利用して、水銀は金の精錬に利用される。水銀は金以外にも鉛、カドミウムなどともアマルガムを形成し、鏡面の作成、電池などに利用される。有機水銀化合物の一種であるメチル水銀は非常に毒性が強く、水俣病の原因となった。

これらの重金属元素は人類活動の発展とともに環境中に放出され、生態系への影響が懸念されている(例えば、Larison et al., 2000; Doney et al., 2010)。そのため、堆積物や氷床コアの重金属含量を測定し環境中の重金属濃度の変遷を明らかにする試みがなされた(Appelquist et al., 1978; Gagnon et al., 1997; Roos-Barraclough, 2002)。サンゴ骨格中には海水中の重金属(Pb、Cd、Hgなど)が共沈する。サンゴ骨格中の重金属含量はサンゴ礁海水中の重金属濃度を反映するので、サンゴ骨格中の重金属含量を測定してサンゴ礁への人為的な重金属の流出を評価する研究が行われた(Dodge and Gilbert 1984; Shen and Boyle 1987; Inoue et al. 2006; Al-Rousan et al. 2007)。サンゴ礁には様々な生物が棲息しており、重金属汚染によるサンゴ礁生態系への被害を未然に防ぐためには、サンゴ骨格を使ってサンゴ礁への重金属の流出をモニタリングすることが重要と考える。

1.5 本研究の目的

サンゴの炭酸カルシウム中への海水中の陰イオン(フッ化物イオン、ホウ酸イオン、硫酸イオンなど)の共沈が研究されてきた(Carpenter, 1969; Hemming and Hanson, 1992; Pingitore et al., 1995)。海水中の陰イオンが骨格中の炭酸イオンと交換するモデルを仮定できる:



ここで A^{2-} は 2 価の陰イオンを表す。このイオン交換反応の見かけの平衡定数 K' は次式で示される:

$$K' = \frac{[\text{CaA}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3][\text{A}^{2-}]} \quad (1-7)$$

この式を変形し、サンゴ骨格中の A と Ca のモル比 (A/Ca) を表す次式が得られる:

$$\text{A/Ca} = K' \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \quad (1-8)$$

この式はサンゴ骨格中に共沈する陰イオンの含量(A/Ca)は海水中の陰イオン濃度([A²⁻])と[CO₃²⁻]に影響を受けることを示す。そのため、サンゴ骨格中に共沈するフッ素やホウ素などの含量は海水中の炭酸イオン濃度を反映する可能性がある。そこで、本研究では海水中の炭酸系パラメータ([CO₃²⁻], [HCO₃⁻])などを検索するため、サンゴ骨格中のフッ素とホウ素の含量を測定し、これらの含量と海水中の炭酸系パラメータの関係を明らかにする。第 2 章では造礁サンゴ骨格中のフッ素含量をイオンクロマトグラフ法で測定し、サンゴ骨格中のフッ素含量を規定する因子について考察する。第 3 章では深海に生息する非共生サンゴ骨格中のフッ素含量を放射化分析(NAA)法で測定し、サンゴ骨格中のフッ素含量と海水の水温、炭酸イオン濃度との関係を明らかにする。第 4 章では造礁サンゴ骨格中のホウ素含量を即発ガンマ線分析(PGA)法で測定し、サンゴ骨格中のホウ素含量を規定する因子について考察する。

本研究のもう1つの目的はタイ湾サンゴ礁への人為的な重金属の流出をモニタリングすることである。タイ湾にはチャオプラヤ川など都市部や工業地帯を流れる河川が流入する。またタイ湾沿岸部には工業地帯が存在するため、生活排水や工業廃水によるタイ湾海水の汚染が懸念されてきた(Cheevaporn and Menasveta 2003)。サンゴ骨格中の重金属含量はサンゴ礁海水中の重金属濃度を反映する。そこで、タイ湾のカンカオ島から 1982 年から 2008 年にかけて採取されたハマサンゴ骨格中の重金属含量を LA-ICP-MS を使って測定し、タイ湾サンゴ礁への人為的な重金属の流出を評価する。

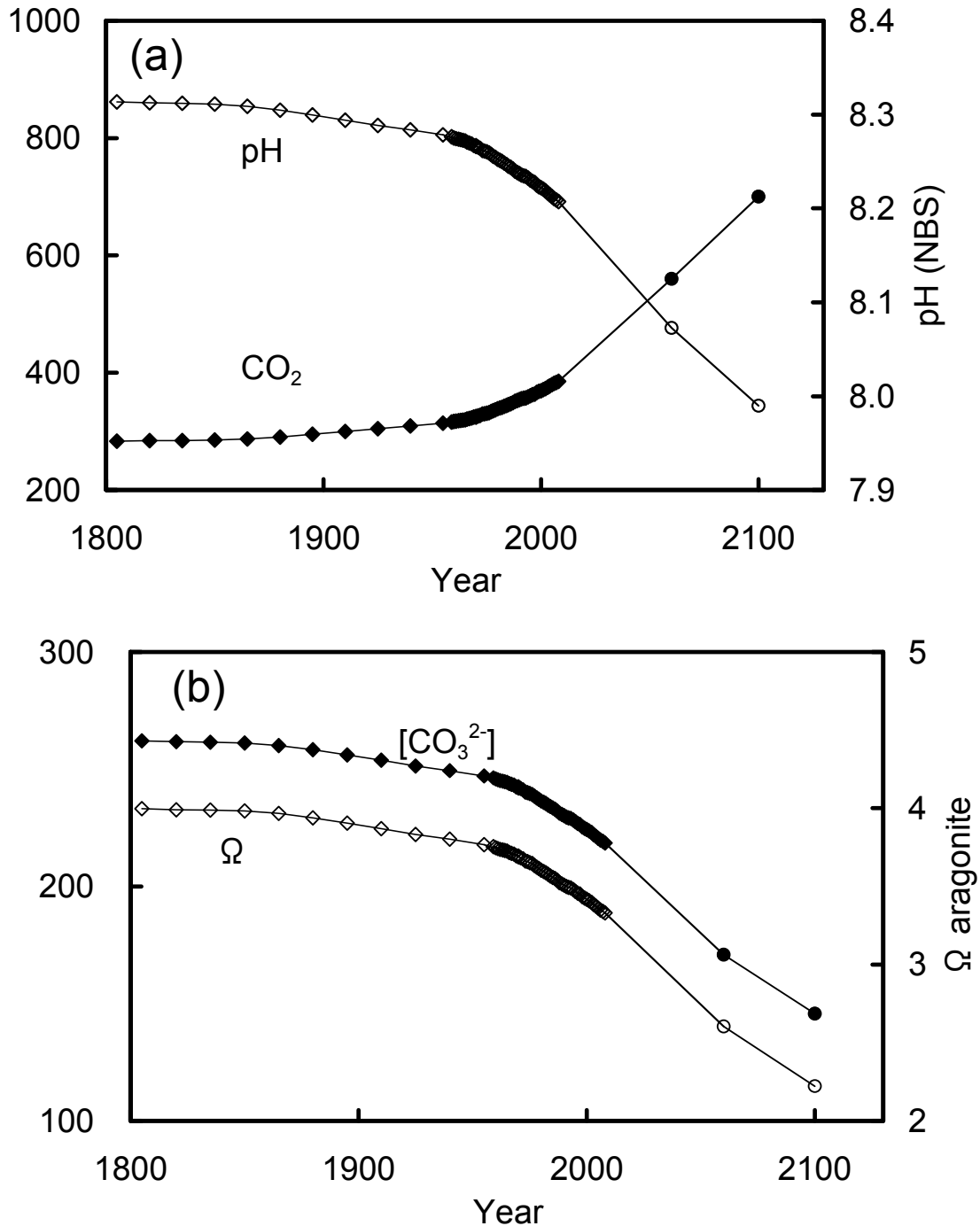
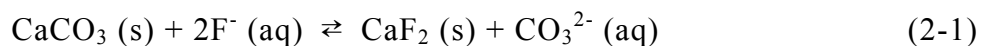


Fig. 1-1 (a) Historical change in atmospheric CO₂ and calculated surface seawater pH (NBS scale) at 25°C and 1 atm. Atmospheric CO₂ concentration data derived by Etheridge *et al.* (1996) is plotted every 15 years until 1970. After 1955, data measured from in situ air samples at Mauna Loa (Keeling 2007) is incorporated annually between 1959 and 2007. We used predicted CO₂ concentration of 560 ppm in 2065 and 700 ppm in 2100. (b) Changes in seawater [CO₃²⁻] and saturation state with respect to aragonite ($\Omega_{\text{aragonite}}$) calculated from change in CO₂ concentration.

第2章 造礁サンゴ骨格中のフッ素含量を規定する環境因子

2.1 はじめに

サンゴや有孔虫などの海洋生物が分泌した炭酸カルシウムには、周囲の海水の環境因子が記録される可能性がある。有孔虫の殻やサンゴ骨格など海洋生物が形成した炭酸カルシウムへのフッ素の共沈が研究された。Carpenter (1969) は海洋性炭酸塩物質中のフッ素含量を測定し、方解石よりアラレ石中のフッ素含量が大きいことを報告した。Rosenthal and Boyle (1993) と Rosenthal et al. (1997) は浮遊性有孔虫と底生有孔虫の殻(方解石とアラレ石)の F/Ca 比を測定し、有孔虫の殻の F/Ca 比は生物活動(石灰化速度など)の影響を受けやすいことを示唆した。Hart and Cohen (1996) はサンゴ骨格の成長軸に沿って Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) を使って Sr/Ca、F/Ca (シグナル比) を測定した結果、Sr/Ca と F/Ca は相関を持ち、ともに季節変動を示すことを明らかにした。一方、無機的にフッ化物イオンを炭酸カルシウム中に共沈する研究も行われた。Kitano and Okumura (1973) は共沈実験を行い、反応溶液中に溶存しているフッ化物イオンは方解石よりアラレ石に共沈しやすいことを明らかにした。しかし、その共沈の過程は解明されなかった。Ichikuni (1979) は $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaF-MgCl}_2$ 混合溶液を使って無機的にアラレ石中にフッ化物イオンを共沈した。合成したアラレ石中のフッ素含量を測定した結果から、Ichikuni (1979) はアラレ石へのフッ化物イオンの共沈として、次の反応を提案した:



ここで s と aq は固相と液相を示す。この化学反応式は、アラレ石中の炭酸イオン 1 個が反応溶液中のフッ化物イオン 2 個と交換するイオン交換反応を表す (Ichikuni, 1979)。サンゴ骨格もアラレ石で形成されるので、海水中のフッ化物イオンがサンゴ骨格中に共沈する化学反応として、2-1 式のイオン交換反応を仮定することができる。2-1 式の見かけの平衡定数 K'_F は次式でかける:

$$K'_F = [\text{CaF}_2][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CaCO}_3][\text{F}^-]^2 \quad (2-2)$$

この式を変形し、サンゴ骨格中のフッ素とカルシウムのモル比を表す次式が得られる:

$$[\text{CaF}_2]/[\text{CaCO}_3] = K'_F [\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2-3)$$

化学反応の平衡定数は温度と圧力に依存するが K_F は一定と仮定すると、2-3 式はサンゴ骨格中のフッ素含量は海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に比例することを示す。したがって、サンゴ骨格中のフッ素含量 (F/Ca) は海水中の $[CO_3^{2-}]$ の指標となる可能性が期待される。そこで、ミクロネシア、タイ、フィリピン、沖縄県、高知県、和歌山県、千葉県から採取したサンゴ骨格中のフッ素を定量し、サンゴ骨格中のフッ素含量を規定する因子について考察する。

2.2 方法

2.2.1 サンゴ試料と分析方法

ポナペ島(ミクロネシア、 $6^{\circ} 50' N$, $158^{\circ} 15' E$)、カンカオ島(タイ、 $13^{\circ} 09' N$, $100^{\circ} 48' E$)、セブ島(フィリピン、 $15^{\circ} 00' N$, $124^{\circ} 00' E$)、水釜(沖縄県、 $26^{\circ} 15' N$, $127^{\circ} 45' E$)、ルカン礁(沖縄県、 $26^{\circ} 6' N$, $127^{\circ} 32' E$)、土佐湾(高知県、 $33^{\circ} 30' N$, $133^{\circ} 45' E$)、堺港(和歌山県、 $33^{\circ} 43' N$, $135^{\circ} 18' E$)、館山湾(千葉県、 $35^{\circ} 00' N$, $139^{\circ} 5' E$)から造礁サンゴを採取した。採取地を Fig. 2-1 に示す。ポナペ島では 1988 年 3 月 12、13 日に、カンカオ島では 1998 年 11 月 18 日と 2001 年 3 月 15 日に、セブでは 2003 年 4 月 4、5 日に、水釜では 2000 年 7 月 4-6、16、19 日と 8 月 11、12 日に、ルカン礁では 2003 年 7 月 31 日に、土佐湾では 2002 年 12 月 6 日にサンゴ試料を採取した。堺漁港の試料は 1983 年 2 月 16 日にエビ刺網漁の漁獲物中から採取した。館山湾の試料は 2006 年 11 月 13、17 日に採取し、屋内の水槽で 2007 年 2 月 10 日まで飼育した。サンゴは有機物を除去した後、MQ 水を使って骨格を数回超音波洗浄し、 $80^{\circ} C$ で約 4 時間乾燥させた。サンゴ骨格の表面 (*Porites* で ~ 1 cm、*Pocillopora* と *Accropora* で ~ 5 cm) から、ハンマーとタガネを使って 1 - 2 g の骨格を砕き取った。その骨格試料をガラスビーカーに MQ 水とともに入れ、超音波洗浄した。超音波洗浄は MQ 水が白濁しなくなるまで少なくとも 10 分 \times 6 回は行った。その後、 $80^{\circ} C$ で約 4 時間乾燥させた。乾燥した試料をメノウ乳鉢ですり潰し、粉末状試料を作成した。

サンゴ骨格中のフッ素含量の季節変動を調査するため、1996 年 8 月 16 日に沖縄県瀬底島で、*Porites* の成長軸に沿って柱状骨格試料 ($\phi 6$ cm) を採取した。柱状試料は厚さ 5 mm の板状に切断した。この板状試料を X 線写真撮影して、骨格の密度バンドを確認した。板状試料は超純水で超音波洗浄し、 $80^{\circ} C$ でおよそ 7 時間乾燥させた。乾燥後、X 線写真と照合しながら骨格の成長軸に沿って骨格をおよそ 1 mm ずつ削った。この作業は骨格表面からの距離が 1.10 - 10.61 mm の範囲で行った。また、骨格を削り始めた位置と削り終わった位置を毎回、ノギスで計測した。削り取った骨格のフッ素含量を塊状骨格の分析と同様の方法で分析した。ただし、分析に用いた骨格はお

よそ 10 mg だった。攪拌後、骨格の溶解に使用したイオン交換樹脂を 6%塩酸とともに攪拌し、樹脂に吸着したカルシウムイオンを溶離した。この塩酸溶液中のカルシウムイオン濃度を EDTA 滴定で求め、削り取った骨格のカルシウム含量を決定した。

2.2.2 サンゴ礁海水の水質データ

ポナペ、セブ、水釜、瀬底、ルカン礁、土佐湾で試料を採取した際、塩分を測定した。カンカオでは 2000 年 1 月から 2001 年 3 月まで毎月、塩分を測定した。全アルカリ度 (A_T) は、カンカオ、セブ、石垣、水釜、ルカン礁、土佐で測定した。また、外洋での A_T と塩分には次のような関係式が成り立つ: A_T (mmol/kg) = 2.3 S/35 (Broecker and Peng, 1982)。この関係式に塩分のデータを代入し、 A_T を計算した。表層海水温 (SST) は、1999 年 11 月から 2001 年 3 月までカンカオ島で測定した。館山のお茶の水大学湾岸生物教育研究センターで 2000 年 1 月から 2006 年 1 月まで SST を観測した。また、アメリカ大気海洋局 (NOAA, <http://www.noaa.gov/>) の SST データも利用した。分析した骨格の範囲 (Porites で ~1 cm、Pocillopora と Accropora で ~5 cm) の成長期間は、採取した日からおよそ 1 年前と考えられる。この採取前 1 年間の平均 SST を NOAA のデータから計算した。大気と表層海水の間で CO_2 が平衡状態にあると仮定し、Keeling *et al.* (2009) が観測した大気中の CO_2 濃度から海水の pCO_2 を計算した。

これらの水質データ (S, A_T , SST, pCO_2) から、炭酸の平衡系 (Morse and Mackenzie, 1990) を使って、海水中の炭酸イオン濃度 ($[CO_3^{2-}]$) を計算した。 A_T , pCO_2 を使い、Morse and Mackenzie (1990) の方法に基づいて、採取地の炭酸イオン濃度を計算した。炭酸イオン濃度は炭酸アルカリ度 (A_C) と pCO_2 の関数として、次式で表される:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{2K'_2 A_C^2}{K'_0 K'_1 pCO_2} \left(1 + \frac{4K'_2 A_C}{K'_0 K'_1 pCO_2} + \left(1 + \frac{8K'_2 A_C}{K'_0 K'_1 pCO_2} \right)^{1/2} \right)^{-1} \quad (2-4)$$

ここで K'_0 , K'_1 , K'_2 は、海水への CO_2 の溶解の見かけの平衡定数、海水中の炭酸の見かけの第 1、第 2 酸解離定数を表す。これらの見かけの平衡定数は、温度、圧力、塩分の影響を受ける。 A_C と A_T の関係は、次のように書ける: $A_T = A_C + [B(OH)_4^-]$ ($[B(OH)_4^-]$ は海水中のホウ酸イオン濃度)。これらの海水中の炭酸平衡に基づく計算は、計算ソフト CO2-SYS を使って行った。海水中のフッ化物イオン濃度は塩分に比例し、次のような関係式が成り立つ: $[F^-]$ ($\mu\text{mol/kg}$) = 68S/35 (Broecker and Peng, 1982)。

2.3 結果と考察

2.3.1 サンゴ骨格中のフッ素含量

サンゴ骨格中のフッ素とカルシウムの含量、F/Ca比 (mmol/mol)を Table 2-1 に示す。カルシウム含量は $38.4 \pm 0.4\%$ とほぼ一定だが、フッ素含量は $\sim 530\text{-}1270 \mu\text{g/g}$ の範囲をとり、F/Ca は $\sim 2.9\text{-}7.0 \text{ mmol/mol}$ を示した。Table 2-1 に示したように、ポナペ、カンカオ、水釜、土佐のサンゴ試料はすべて *Porites* だったが、セブ、ルカン礁、堺の試料は *Porites* のほかに *Pocillopora*、*Acropora* も含み、館山の試料はすべて *Acropora* だった。これらのサンゴの属の違いにより、サンゴ骨格中の F/Ca 比に差は見られるか確認するため、次のような計算を行った。セブでは *Porites* を 6 個と *Pocillopora* を 2 個の計 8 個のサンゴ骨格試料を分析した。F/Ca 比の平均値と標準偏差は $4.24 \pm 0.36 \text{ mmol/mol}$ ($n = 8$) と計算される。一方、属ごとに平均値と標準偏差を計算すると、*Porites* で $4.21 \pm 0.41 \text{ mmol/mol}$ ($n = 6$)、*Pocillopora* で $4.32 \pm 0.11 \text{ mmol/mol}$ ($n = 2$) となり、全試料 ($n = 8$) の平均値 (4.24 mmol/mol) とほぼ一致した。ルカン礁では *Porites* を 3 個、*Pocillopora* を 2 個、*Acropora* を 2 個の計 7 個のサンゴ骨格試料を分析した。F/Ca 比の平均値と標準偏差は $4.64 \pm 0.34 \text{ mmol/mol}$ ($n = 7$) だった。属ごとの F/Ca は *Porites* で $4.87 \pm 0.44 \text{ mmol/mol}$ ($n = 3$)、*Pocillopora* で $4.50 \pm 0.23 \text{ mmol/mol}$ ($n = 2$)、*Acropora* で $4.44 \pm 0.12 \text{ mmol/mol}$ ($n = 2$) と計算される。これらの値は、全試料 ($n = 7$) から得られる平均値と標準偏差の範囲内 ($4.30\text{-}4.98 \text{ mmol/mol}$) にある。これらの計算から、属の違い (*Porites*、*Pocillopora*、*Acropora*) によるサンゴ骨格中の F/Ca の差はほとんどないといえる。そこで本研究では属の違いによる F/Ca の変動はないと仮定し、議論する。採取地ごとにサンゴ骨格中の F/Ca の平均値と標準偏差 (1σ) を計算し、Table 2-2 に示す。

2.3.2 サンゴ骨格中のフッ素含量と海水中の炭酸イオン濃度

2-3 式で示したように、サンゴ骨格中の F/Ca 比は、海水中の $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ によってコントロールされる可能性がある。そこで、本研究では F/Ca と $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ の関係を考察するため、海水中の炭酸イオン濃度とフッ化物イオン濃度を、海水の水質データ (A_T 、 S 、 SST 、 $p\text{CO}_2$) から計算した。計算では、大気と表層海水の間で CO_2 が平衡状態にあることと、海水中のフッ化物イオン濃度 ($[\text{F}]$) と A_T は塩分と比例することを仮定した。計算した $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ を Table 2-2 に示す。炭酸イオン濃度の計算には NOAA で観測された SST データ、塩分から推定した A_T 、大気中 CO_2 濃度から推定した $p\text{CO}_2$ を使った。この方法による $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ の計算値の誤差を確認するため、 SST 、 A_T 、 $p\text{CO}_2$ の推定に伴う $[\text{F}]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ の誤差範囲を計算する。Table 2-2 に示したように、観測した SST と

NOAA から得た SST の誤差はほとんどなかった (≤ 0.2 °C)。この温度誤差による $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の誤差はほとんどないと計算される (≤ 0.2 $\mu\text{mol/kg}$)。

アルカリ度は、塩分との関係式 (A_T ($\mu\text{mol/kg}$) = $2.30 S/35$ 、Broecker and Peng, 1982) に塩分データを代入して計算した。カンカオ、セブ、石垣 (JCp-1)、水釜、ルカン礁、土佐で測定した A_T を Table 2-2 に示す。これらの A_T の測定値は塩分 35 psu に規格化した。最小値と最大値は、2.28 と 2.35 mmol/kg だった (Table 2-2)。この A_T の値 $2.30(+0.05/-0.02)$ mmol/kg と一定のパラメータ ($p\text{CO}_2 = 360$ ppm, $T = 25$ °C, $S = 35$ psu) を使って、海水中炭酸イオン濃度を計算すると、 $[CO_3^{2-}](\text{aq}) = 244(+9/-3)$ $\mu\text{mol/kg}$ となる。このとき、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ (aq) = $19.0(-0.7/+0.2)$ $\mu\text{mol/kg}$ と計算される。これらの計算から、 A_T の推定値の誤差 ($2.3(+0.05/-0.02)$ mmol/kg) による $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の変動は ± 0.7 $\mu\text{mol/kg}$ と見積もることができる。

大気-表層海水の CO_2 平衡を仮定し、海水中 $p\text{CO}_2$ は大気中 CO_2 濃度 (PCO_2) (Keeling *et al.*, 2009) から計算した。サンゴ礁海水の $p\text{CO}_2$ と PCO_2 が測定され、 $p\text{CO}_2$ と PCO_2 の差 ($\Delta \text{CO}_2 = p\text{CO}_2 - PCO_2$) は、ルカン礁、グレートバリアリーフ、瀬底島、マジロ環礁、パラオでそれぞれ $\Delta \text{CO}_2 = -36, -31, 1, 2, 18$ μatm と計算された (Ohde and van Woesik, 1999; Kawahata *et al.*, 1997; Kitada *et al.*, 2006; Kawahata *et al.*, 2000a)。 $p\text{CO}_2$ の値 $360(+18/-36)$ μatm と一定のパラメータ ($A_T = 2.3$ mmol/kg, $T = 25$ °C, $S = 35$ psu) を使って海水中の炭酸イオン濃度を計算すると、 $[CO_3^{2-}]$ (aq) = $244(-7/+17)$ $\mu\text{mol/kg}$ が得られる。このとき、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ (aq) = $19.0(+0.5/-1.2)$ $\mu\text{mol/kg}$ と計算される。 $p\text{CO}_2$ の推定値の誤差に伴う $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の変動は、 ± 1.2 $\mu\text{mol/kg}$ と見積もることができる。

SST、 A_T 、 $p\text{CO}_2$ の推定値の誤差に伴う $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の変動はそれぞれ、 ≤ 0.2 、 ± 0.7 、 ± 1.2 $\mu\text{mol/kg}$ と計算された。これらの計算から、Table 2-2 に示した $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は十分な正確さを持ち、 F/Ca と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ との関連性の考察に用いることができると考えられる。

海水中のフッ化物イオンのサンゴ骨格中への共沈は、イオン交換反応 2-1 式で起こることを仮定し、サンゴ骨格中の F/Ca を規定する因子について考察する。イオン交換反応を仮定して得られる 2-3 式は、次のように変換できる：

$$F/\text{Ca} = 0.5K'_F[F^-]^2/[CO_3^{2-}] \quad (2-5)$$

この式で示されるように、海水中のフッ化物イオンのサンゴ骨格中への共沈反応としてイオン交換反応 (2-1 式) を仮定すると、サンゴ骨格中の F/Ca は K'_F と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の

積として表される。

Table 2-2 に示したデータから、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に対してサンゴ骨格中の F/Ca 比を Fig. 2-2 にプロットする。図中のエラーバーはサンゴ骨格中の F/Ca 比の標準偏差 (1σ) を示す (Table 2-2)。Fig. 2-2 に示されるように、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の増加に伴い、サンゴ骨格中の F/Ca は線的に増加する傾向が認められる。 K'_F の値を一定と仮定すると、2-5 式は $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の一次関数となり、傾きは $0.5 K'_F$ 、切片は 0 となる。Fig. 2-2 のプロットの回帰線として、次のような原点を通る一次関数式が得られる： F/Ca (mmol/mol) = $0.24 [F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ ($\mu\text{mol/kg}$) ($R^2 = 0.78$)。Fig. 2-2 に示した回帰線は、サンゴ骨格中の F/Ca が海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ によって主にコントロールされる可能性を示唆する。しかし、 K'_F は温度依存性を持つ。イオン交換反応の見かけの平衡定数 (K'_F) と熱力学的平衡定数 (K_F) の関係は次のように書ける：

$$K'_F = \frac{\lambda_{CaF_2} \gamma_{CO_3^{2-}}}{\lambda_{CaCO_3} \gamma_{F^-}^2} K_F \quad (2-6)$$

ここで λ_i と γ_i は固体と液体中の化学種 i の活量係数を表す。これらの活量係数は温度依存性を持つが、ここでは一定として扱おうと、2-6 式の右辺の第一項は定数となり、見かけの平衡定数は熱力学定数に比例する。したがって、活量係数の温度依存性を無視できるほど小さいと仮定すると、見かけの平衡定数は熱力学的平衡定数に正比例する。温度変化に伴う熱力学的平衡定数の相対的な変化は次のように求めることができる。ある反応の熱力学的平衡定数 (K) と絶対温度 (T) の関係は、次のファンツホッフの式で表すことができる (Garrels and Christ, 1965)：

$$\frac{d \ln K}{d \ln (1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \quad (2-7)$$

ここで、 $\Delta_r H^\circ$ は標準反応エンタルピー、 R は気体定数を表す。この式を絶対温度 T_1 から T_2 までの区間で積分すると、次式が得られる (Garrels and Christ, 1965)：

$$\log \left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2-8)$$

ここで、 K_{T_1} と K_{T_2} は絶対温度 T_1 と T_2 における熱力学的平衡定数を表す。Garrels and Christ (1965)の熱力学定数を使って、2-1 式のイオン交換反応の標準反応エンタルピーは $\Delta_r H^\circ = -25.61 \text{ kJ/mol}$ と計算できる。 $\Delta_r H^\circ$ が負であることから、イオン交換反応(2-1 式)は発熱反応であり、温度の上昇により K_F は減少する。 $\Delta_r H^\circ$ の計算値を2-8 式に代入し、温度変化に伴う熱力学的平衡定数 K_F の相対的变化を計算することができる。表層海水温が19 - 29 °Cまで温度上昇すると、 $K_{29}/K_{19} = 0.71$ と計算され、 K_F は29%減少すると予想される。活量係数の温度依存性を無視した場合、2-6 式から温度上昇に伴い見かけの平衡定数 K'_F も減少すると考えられる。そこで、このような熱力学的考察に基づき、 K'_F は19 - 29 °Cで $\pm 15\%$ 変動すると仮定する。このとき、Fig. 2-2に示した回帰線の傾きは19 - 29 °Cで、 0.24 ± 0.036 の値をとる。そこで、2つの傾き(0.204と0.276)を点線でFig. 2-2に示す。すべてのプロットは2本の点線の間位置する(Fig. 2-2)。さらに詳しく、 K'_F の温度依存性を見るために各採取地の平均F/Caの値と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の値を使って、 K'_F の値を計算する。2-5 式を変形し、次式が得られる:

$$K'_F = 2 (F/Ca) / ([F^-]^2/[CO_3^{2-}]) \quad (2-9)$$

この式にTable 2-2に示したF/Caの平均値と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を代入し、 K'_F を計算する。 K'_F の計算値をTable 2-2に示す。海水温と K'_F の計算値の関係をFig. 2-3に示す。海水温が低い採取地(館山、堺)の K'_F の計算値(520、540)は海水温が高い採取地(ポナペ、カンカオ)の K'_F の計算値(470、420)よりも高い傾向が認められる(Table 2-2、Fig. 2-3)。この傾向は2-8 式から予想される熱力学的平衡定数の温度依存性の傾向と一致する。見かけの平衡定数 K'_F は温度の影響を受けて変動する可能性がある。したがって、サンゴ骨格中のF/Ca比は海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ によって主にコントロールされるが(Fig. 2-2)、 K'_F が一定ではなく(Fig. 2-3)、サンゴ骨格中のF/Caは K'_F の変動からもわずかに影響を受けると考えられる。

2.3.3 サンゴ骨格中のフッ素含量と海水温

Fig. 2-2で示したように、サンゴ骨格中のF/Caは海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ と相関を持つ。2-4 式から計算される海水中の炭酸イオン濃度 $[CO_3^{2-}]$ も温度依存性を持つ。そのため、海水温度とサンゴ骨格中のF/Caにも相関があると予測される。

サンゴ骨格中のF/Caと海水温の関係を調査する。海水温と炭酸イオン濃度の関係を明確にするため、次の計算を行う。炭酸の平衡系を使って(Morse and McKenzie, 1990)、1 atmで大気-海水間で CO_2 が平衡状態にあると仮定し、18 - 30 °Cの範囲で1

°C ごとに、海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ を計算した。この計算で使った温度以外のパラメータ(S, A_T , $p\text{CO}_2$)を Table 2-3 に示す。計算で得られた $[\text{CO}_3^{2-}](\text{aq})$ を Fig. 2-4a に示す。いずれの場合も、温度上昇に伴い $[\text{CO}_3^{2-}]$ の計算値は増加する。温度と $p\text{CO}_2$ (360 μatm) が一定の場合、塩分が大きいほど $[\text{CO}_3^{2-}]$ も大きい(Fig. 2-4a)。温度と塩分(S =34.5 psu)が一定の場合、 $p\text{CO}_2$ の上昇とともに $[\text{CO}_3^{2-}]$ は減少する (Fig. 2-4a)。塩分が 32.5、34.5 psu のとき、海水中のフッ化物イオン濃度が、 $[\text{F}^-] = 63, 68 \mu\text{mol/kg}$ と仮定し、Fig. 2-4a のデータを使って、 $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ の値を 18 - 30 °C の範囲で計算する。 $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ の計算値を Fig. 2-4b に示す。いずれの場合も、温度上昇に伴い $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ は減少する。温度と $p\text{CO}_2$ (360 μatm)が一定の場合、塩分 32.5 psu のプロットと塩分 34.5 psu のプロットはほぼ重なった。温度と塩分(S =34.5 psu)が一定の場合、 $p\text{CO}_2$ の上昇とともに $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ が増加する(Fig. 2-4b)。これらの炭酸の平衡系に基づいた計算から、 $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ は温度と $p\text{CO}_2$ に大きく影響されるが、塩分の影響はほとんど受けないことがわかる。Fig. 2-4b のプロットの回帰線として次の累乗関数が得られる:

$$[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}] = a \text{ SST}^{-b} \quad (2-10)$$

ここで、 a と b は定数を表す。 a と b の値は Table 2-3 に示す。2-10 式を2-5 式に代入し、対数式に変換すると次式が得られる:

$$\log (\text{F}/\text{Ca}) = -b \log \text{ SST} + \log (0.5 K'_F) + \log (a) \quad (2-11)$$

Table 2-2 に示したデータから、 F/Ca (mmol/mol)の対数値を SST の対数値に対してプロットし、Fig. 2-5 が得られる。Fig. 2-5 のプロットの回帰線として次式が得られる: $\log [\text{F}/\text{Ca}] = -0.934 \log \text{ SST} + 1.95$ ($R^2 = 0.878$)。回帰線の傾きは-0.934 であり、 b の負の値 (-0.660 - -0.630)よりもわずかに小さい (Table 2-3)。2.3.2 で述べたように K'_F は一定ではなく採取地の年間海水温により異なる値を示す (Fig. 2-3)。このような K'_F の変動が傾きに影響を与えるのかもしれない。Fig. 2-5 の傾きは- b の値よりもわずかに小さかったが、Fig. 2-5 に示すように温度の上昇に伴いサンゴ骨格中の F/Ca 比は減少する。これは、温度上昇に伴い海水中の炭酸イオン濃度が上昇するため、2-5 式の分母が増大し、 F/Ca 比が減少するためと考えられる。このように、サンゴ骨格中の F/Ca は $[\text{CO}_3^{2-}]$ に主にコントロールされるが (Fig. 2-2)、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ は温度と相関を持つため (Fig. 2-4a, b)、 F/Ca は見かけ上、温度とも相関を持つように見えると考えられる (Fig. 2-5)。

2.3.4 サンゴ骨格中のフッ素含量の季節変動

サンゴ骨格中の F/Ca が海水中の炭酸イオン濃度、海水温と相関を持つことを示した (Fig. 2-2、2-5)。サンゴ礁海水中の炭酸イオン濃度や温度は季節変動を持つので、サンゴ骨格中の F/Ca も季節変動を示すと予想される。サンゴ骨格中の F/Ca の季節変動を調査するため、瀬底島に生息する *Porites* から採取したコア状試料の F/Ca (mmol/mol) を成長軸に沿って測定した。測定の結果を Table 2-4 にまとめ、Fig. 2-6a にプロットする。Fig. 2-6a の横軸は表面からの距離を表し、エラーバーは削り取った範囲、プロットは削り取った範囲の中点を示す。コア状試料の F/Ca は 4.02 - 5.19 mmol/mol の変動を示した (Fig. 2-6a)。コア状試料から得られた最小値 (4.02 mmol/mol) と最大値 (5.19 mmol/mol) は、Table 2-2 に示したポナペ (年間平均海水温 28.7 °C) のサンゴ骨格中の F/Ca 平均値 (~4.0 mmol/mol) と土佐 (21.5 °C) の F/Ca 平均値 (~5.0 mmol/mol) にそれぞれ近い。F/Ca を測定した骨格の範囲 (1.10 - 10.6 cm) は一対の成長バンドに相当したので、測定した骨格はおよそ1年間に形成されたと推定される。

1976 年から 1996 年まで沖縄海洋博公園で測定された海水温データをもとに、コア状試料の F/Ca 比と海水温および海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の関係を調査する。海水温が観測された 21 年間で、最低値 (21.1 ± 0.5 °C) は 1 - 3 月に、最高値 (28.1 ± 0.7 °C) は 7 - 9 月に観測された。サンゴ骨格のコア状試料を採取した 1996 年は、最低値 21.5 °C が 3 月に測定され、その前年の 1995 年の最低値 (20.1 °C) は 2 月に観測された。F/Ca と海水温は負の相関を持つことと、分析したサンゴ骨格の範囲 (1.99 - 9.90 cm) はおよそ 1 年間で形成されたことをふまえ、分析したサンゴ骨格の範囲は 1995 年 2 月から 1996 年 3 月までの 14 ヶ月間で形成されたと仮定できる。そこで、この期間に沖縄海洋博公園で観測された海水温を Fig. 2-6b に示す。海水温は 20.1 - 28.4 °C の範囲で変動し (Fig. 2-6b)、この期間に形成されたサンゴ骨格中の F/Ca は 4.02 - 5.19 mmol/mol の変動を示す (Fig. 2-6a)。Hart and Cohen (1996) は SIMS を使って、Two-Mile Reef (21 - 27.5 °C) から採取したサンゴ骨格中の Sr/Ca 比と F/Ca 比を測定し、Sr/Ca の周期変動と F/Ca の周期変動 (シグナル比で $1.8 - 2.5 \times 10^{-3}$) が同調することを示した。また、Hart and Cohen (1996) の研究で得られた海水の温度変化 (~6.5 °C) とサンゴ骨格中の F/Ca の季節変動 ($1.8 - 2.5 \times 10^{-3}$ 、38%) の関係は、本研究で得られた温度変化 (~8.3 °C) と F/Ca の季節変動 (4.0 - 5.2 mmol/mol、33%) の関係とよく似ているといえる。

Fig. 2-5 の回帰線として得られる対数の関係式に Fig. 2-6b に示す海水温のデータを代入し、F/Ca 比 (mmol/mol) を計算した。F/Ca の計算値を Fig. 2-6a に実線で示す。このとき F/Ca の計算値の両端が、分析したサンゴ骨格の範囲の始点 (1.99 cm) と終点 (9.90 cm) に一致するように合わせ、そのほかの計算値を等間隔にプロットした。測定

した F/Ca の値 (白色菱形) と海水温から計算した F/Ca の値 (実線) はよく一致する。このため、Fig. 2-5 の回帰線は、単体のサンゴ骨格の F/Ca 比と海水温の関係にも応用できるといえる。これらの結果から、単体のサンゴ骨格中の F/Ca と海水温にも相関があると考えられる。

コア状サンゴ骨格試料の F/Ca と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の関係について調査する。Fig. 2-6a に示した F/Ca の測定値と Fig. 2-6b の海水温データを照らし合わせ、F/Ca の測定値 (白色菱形、Fig. 2-6a) に対応する海水温を推定することができる。推定した海水温を Table 2-4 に示す。これらの海水温データと、一定の塩分と pCO_2 ($S = 34.5 \text{ psu}$, $pCO_2 = 360 \text{ } \mu\text{atm}$) を使って、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を計算し、Table 2-4 に示す。 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の計算値は、17.5-21.4 $\mu\text{mol/kg}$ の値をとる (Table 2-4)。Fig. 2-7 に、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の計算値に対してコア状試料から得られた F/Ca の測定値をプロットする (赤ダイヤモンド)。比較のため、Fig. 2-7 には Fig. 2-2 のデータも示す。 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の増加にともないコア状骨格試料中の F/Ca が線的に増加する傾向が認められる (Fig. 2-7)。このプロットに Fig. 2-2 の回帰直線と同様に、原点を通る一次関数の回帰線を与えると、次の式が得られる： $F/Ca \text{ (mmol/mol)} = 0.222 [F^-]^2/[CO_3^{2-}] \text{ (}\mu\text{mol/kg)}$ ($R^2 = 0.919$)。コア状試料の F/Ca から得られた傾き 0.222 (Fig. 2-7、実線) は、Fig. 2-2 のデータプロットの見かけの回帰線の傾き 0.24 よりもわずかに小さい値を示す。2-5 式から Fig. 2-2 と Fig. 2-7 の回帰線の傾きはイオン交換反応 2-1 式の見かけの平衡定数 K_F に比例することがわかる。そのため、Fig. 2-2 と Fig. 2-7 の回帰線の傾きの差は K_F の差を反映すると考えられる。上で述べたように、見かけの平衡定数は温度依存性を持つ可能性がある。Fig. 2-2 の回帰線は海水温が $\sim 19\text{-}29 \text{ }^\circ\text{C}$ の海域から採取したサンゴ骨格のデータから計算される。一方、Fig. 2-7 の回帰線は瀬底島 ($21.1\text{-}28.4 \text{ }^\circ\text{C}$) で生育したサンゴ骨格のデータから計算される。Fig. 2-2 のサンゴ試料が経験した温度範囲 ($\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$) より Fig. 2-6 のコア状サンゴ試料が経験した温度範囲 ($7.3 \text{ }^\circ\text{C}$) の方が $\sim 2.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 小さい。そのため、Fig. 2-2 のデータプロットから得られる見かけの平衡定数より、瀬底島のデータプロット (Fig. 2-7) の見かけの平衡定数の方が、温度による変化が小さいと考えられる。サンゴの生育環境の温度範囲の相違から、Fig. 2-2 と Fig. 2-7 では見かけの平衡定数が異なり、傾きに差が生じた可能性がある。Fig. 2-2 と Fig. 2-7 では回帰線の傾きがわずかに異なるが、Fig. 2-7 でも Fig. 2-2 と同様に、サンゴ骨格中の F/Ca 比と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に線的な相関が認められる。Fig. 2-7 のプロットからコア状サンゴ骨格中の F/Ca 比も海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に主にコントロールされる可能性が示唆される。

コア状試料の F/Ca 比と瀬底島の水質データを使って、1 個体のサンゴ骨格のフッ素共沈反応 (2-1 式) の K_F の温度依存性について考察する。2-9 式にコア状試料のサンゴ骨格中の F/Ca 比と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の値を代入し K_F の値を計算する。コア状

試料の K_F の計算値を Table 2-4 に示す。Table 2-4 のデータを使って、Fig. 2-8 に温度に対して K_F の計算値をプロットする。比較のため、Fig. 2-8 には Fig. 2-3 のデータも示す。温度変化 (21.1 - 28.4 °C) に対して、 K_F は温度と負の相関を示し 457-432 の減少を示す (Fig. 2-7)。これらのデータから $K'_{28.4} / K'_{21.1} = 0.945$ と計算されるので、21.1 - 28.4 °C の温度上昇で、 K_F は 5.5% 減少することが Fig. 2-8 のプロットから示唆される。一方、2-8 式を使って温度上昇 (21.1 - 28.4 °C) に伴う、熱力学的平衡定数の相対的減少を計算すると、 $K_{28.4} / K_{21.1} = 0.776$ と計算され、 K_F は 22.4% 減少すると考えられる。これらの計算から、瀬底島の海水温の変動 (21.1 - 28.4 °C) に伴う K_F の相対的減少 (5.3%) は、熱力学的に予想される K_F の相対的減少 (22.4%) よりもかなり小さいといえる。一方、Table 2-4 に示したように、温度上昇 (21.1 - 28.4 °C) に対して、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は 22.7 - 18.6 ($\mu\text{mol/kg}$) まで減少する。相対的な変化は、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]_{28.4} / [F^-]^2/[CO_3^{2-}]_{21.1} = 0.819$ と計算される。したがって、温度上昇による $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の減少率 (18%) は、 K_F の減少率 (5.3%) よりも大きい。サンゴ骨格中の F/Ca 比の規定因子である $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ と K_F はともに温度の影響を受けるといえる。しかし、温度依存性は K_F よりも $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の方が大きいので、サンゴ骨格中の F/Ca 比は主に $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ によってコントロールされ、 K_F による影響は $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の影響よりも小さいと考えられる。

2.4 まとめ

9 つのサンゴ礁から採取したサンゴ骨格と瀬底島から採取したコア状サンゴ骨格中の F/Ca 比を測定し、大気-表層海水間で CO_2 が平衡状態にあると仮定したモデルを使って、サンゴ骨格中のフッ素含量を規定する因子を調査した。調査の結果、次の結論が得られる。

- (1) サンゴ骨格中の F/Ca 比と海水中的 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に正の相関が観測され、サンゴ骨格中の F/Ca は海水中的 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に主に規定される可能性が示唆される。
- (2) 海水中的 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は海水温の上昇とともに減少する。また、イオン交換反応の見かけの平衡定数 K_F も海水温の上昇とともに減少する。そのため、海水温とサンゴ骨格中の F/Ca には見かけ上、負の相関が認められる。

本研究では、海水からサンゴ骨格中へのフッ化物イオンの共沈反応は、主に海水中的 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ によりコントロールされることが示される。サンゴ骨格中の F/Ca は表層海水中的 $[CO_3^{2-}]$ を記録する可能性がある。

Table 2-1 Fluorine and calcium contents in coral skeletons.

Sample ^{*1}	Location	Genus	F (ppm)	Ca (wt%)	F/Ca (mmol/mol)
88031201	Pohnpei	<i>Porites</i>	758	36.5	4.38
88031202	Pohnpei	<i>Porites</i>	688	38.2	3.80
880313	Pohnpei	<i>Porites</i>	693	38.4	3.81
98111801	Khang Khao	<i>Porites</i>	526	37.7	2.94
98111802	Khang Khao	<i>Porites</i>	832	38.2	4.60
98111803	Khang Khao	<i>Porites</i>	620	38.1	3.43
01031501	Khang Khao	<i>Porites</i>	667	38.3	3.67
01031502	Khang Khao	<i>Porites</i>	720	38.1	3.99
01031503	Khang Khao	<i>Porites</i>	698	38.3	3.85
03040403	Cebu	<i>Pocillopora</i>	743	37.2	4.21
03040404	Cebu	<i>Porites</i>	677	37.4	3.82
03040405	Cebu	<i>Porites</i>	756	38.1	4.19
03040406	Cebu	<i>Porites</i>	719	37.0	4.10
03040407	Cebu	<i>Porites</i>	668	38.2	3.69
03040409	Cebu	<i>Porites</i>	864	38.2	4.77
03040501	Cebu	<i>Porites</i>	843	37.8	4.71
03040503	Cebu	<i>Pocillopora</i>	790	37.6	4.43
JCp-1 ^{*2}	Ishigaki	<i>Porites</i>	824	38.1	4.56
00070401	Mizugama	<i>Porites</i>	814	37.4	4.59
00070402	Mizugama	<i>Porites</i>	840	37.8	4.69
00070502	Mizugama	<i>Porites</i>	796	38.1	4.41
00071601	Mizugama	<i>Porites</i>	724	38.2	4.00
00071901	Mizugama	<i>Porites</i>	780	38.3	4.30
00071902	Mizugama	<i>Porites</i>	797	38.3	4.39
00071903	Mizugama	<i>Porites</i>	749	38.5	4.10
00071904	Mizugama	<i>Porites</i>	824	38.7	4.49
00081103	Mizugama	<i>Porites</i>	651	38.4	3.58
00081208	Mizugama	<i>Porites</i>	725	38.2	4.00
00081209	Mizugama	<i>Porites</i>	850	38.3	4.68

Table 2-1 continued.

Sample ^{*1}	Location	Genus	F (ppm)	Ca (wt%)	F/Ca (mmol/mol)
980923	Rukan-sho	<i>Acropora</i>	781	38.2	4.32
03073101	Rukan-sho	<i>Porites</i>	839	38.2	4.63
03073102	Rukan-sho	<i>Porites</i>	917	38.0	5.09
03073103	Rukan-sho	<i>Acropora</i>	826	38.2	4.56
03073104	Rukan-sho	<i>Pocillopora</i>	896	38.3	4.94
03073105	Rukan-sho	<i>Porites</i>	896	38.8	4.87
03073106	Rukan-sho	<i>Pocillopora</i>	737	38.3	4.06
02120601	Tosa	<i>Porites</i>	848	37.8	4.73
02120602	Tosa	<i>Porites</i>	985	39.0	5.31
83021622	Sakai port	<i>Porites</i>	878	37.4	4.95
83021623	Sakai port	<i>Acropora</i>	1060	37.8	5.92
83021624	Sakai port	<i>Acropora</i>	1070	37.6	6.00
83021625	Sakai port	<i>Acropora</i>	1010	38.2	5.58
83021627	Sakai port	<i>Acropora</i>	974	38.1	5.39
06111301	Tateyama	<i>Acropora</i>	1020	38.3	5.62
06111302	Tateyama	<i>Acropora</i>	1070	37.9	5.96
06111701	Tateyama	<i>Acropora</i>	1020	38.3	5.62
06111702	Tateyama	<i>Acropora</i>	1270	38.3	7.00
06111703	Tateyama	<i>Acropora</i>	1110	38.3	6.12
06111704	Tateyama	<i>Acropora</i>	1070	38.2	5.91

*1: Sample code shows sampling date (e.g., 88031201: 12 March 1988).

*2: Average value (n = 6).

Table 2-2 Sampling location, number of samples, average value of F/Ca in coral aragonite, salinity, total alkalinity (A_T), sea surface temperature, estimated pCO_2 , calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ and K'_F .

Location	Number of samples	F/Ca (mmol/mol)	Salinity (psu)	Total alkalinity* ¹ (mmol/kg) at 35 psu	Total alkalinity* ² (mmol/kg)	Temperature (°C)	Temperature* ³ from NOAA (°C)	pCO_2 * ⁴ (µatm)	$[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ * ⁵ (µmol/kg)	K'_F
Pohnpei	3	4.00±0.27	34.5	-	2.27	-	28.7	350	17.0	470
Khang Khao	6	3.75±0.51	32.5	2.35	2.10	28.6	28.4	360	17.9	420
Cebu	10	4.24±0.36	34.5	2.33	2.27	-	28.3	370	17.7	480
Isigaki (JCp-1)	6	4.56±0.37	34.5	2.28* ⁶	2.27	-	26.5	360	18.2	500
Mizugama	11	4.29±0.33	34.5	2.30* ⁷	2.27	-	25.0	370	19.2	450
Rukan-sho	7	4.64±0.34	34.7	2.33* ⁸	2.27	-	25.1	380	19.7	470
Tosa	2	5.02±0.29	33.8	2.30	2.22	21.7	21.5	370	21.2	470
Sakai	6	5.57±0.38	34.5* ⁹	-	2.27	-	19.6	340	21.2	540
Tateyama	6	6.04±0.47	34.3* ¹⁰	-	2.25	19.0	19.0	380	23.3	520

*1 Observed total alkalinity is normalized to a constant salinity of 35 psu.

*2 Total alkalinity is calculated to be proportional to salinity as follows: $A_T = 2.3S/35$.

*3 Average temperature of sea surface water during the last one year before collecting the sample. The data are calculated from temperature data from NOAA (<http://www.noaa.gov/wx.html>).

*4 pCO_2 is estimated from sampling year and data of Keeling et al. (2010).

*5 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ in seawater is calculated using hydrographic data (A_T , pCO_2 , salinity and SST) as described in the text.

*6 Kawahata et al. (2000b).

*7 Ohde and Hossain (2004).

*8 Ohde and van Woesik (1990).

*9 Ocean Research Institute, The University of Tokyo (1996).

*10 Hagiwara (2003).

Table 2-3 Salinity, A_T , $[F^-]$ and pCO_2 used for the calculation of $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ and constant value of a and b in equation (2-10) and the regression curve in Fig. 2-4b.

Salinity (psu)	A_T (mmol/kg)	$[F^-]$ ($\mu\text{mol/l}$)	pCO_2 (μatm)	a	b
34.5	2.27	67	340	149	0.630
34.5	2.27	67	350	155	0.636
34.5	2.27	67	360	161	0.642
34.5	2.27	67	370	166	0.648
34.5	2.27	67	380	172	0.652
32.5	2.14	63	360	170	0.660

Table 2-4 Distance from top of coral, F/Ca in coral skeleton, estimated SST and calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ and K'_F .

Distance from top (mm)	F/Ca (mmol/mol)	SST ^{*1} (°C)	$[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ ^{*2} ($\mu\text{mol/kg}$)	K'_F
1.99	5.18	21.3	22.6	459
3.80	4.58	24.0	20.9	439
5.42	4.15	27.2	19.2	433
6.91	4.02	28.4	18.6	432
8.45	4.64	22.8	21.6	430
9.90	5.19	21.1	22.7	457

*1: SST is estimated from Fig. 2-6a and b as described in the text.

*2: $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ is calculated from estimated SST, constant salinity (34.5 psu) and pCO_2 (360 μatm).

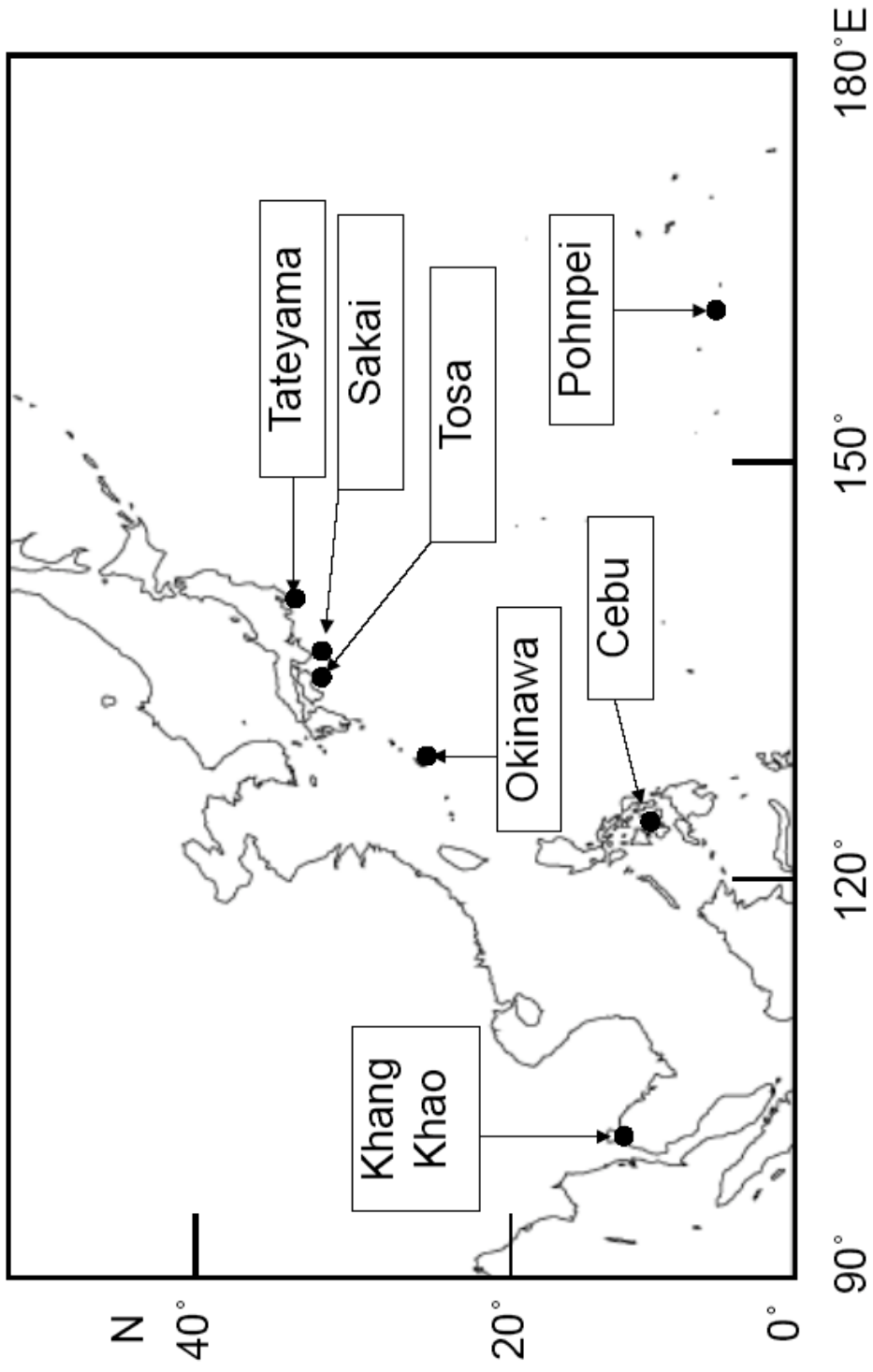


Fig. 2-1 Map showing sampling locations, Pohnpei, Khang Khao, Cebu, Okinawa (Mizugama, Rukan-sho and Sesoko Island), Tosa Bay, Sakai port and Tateyama.

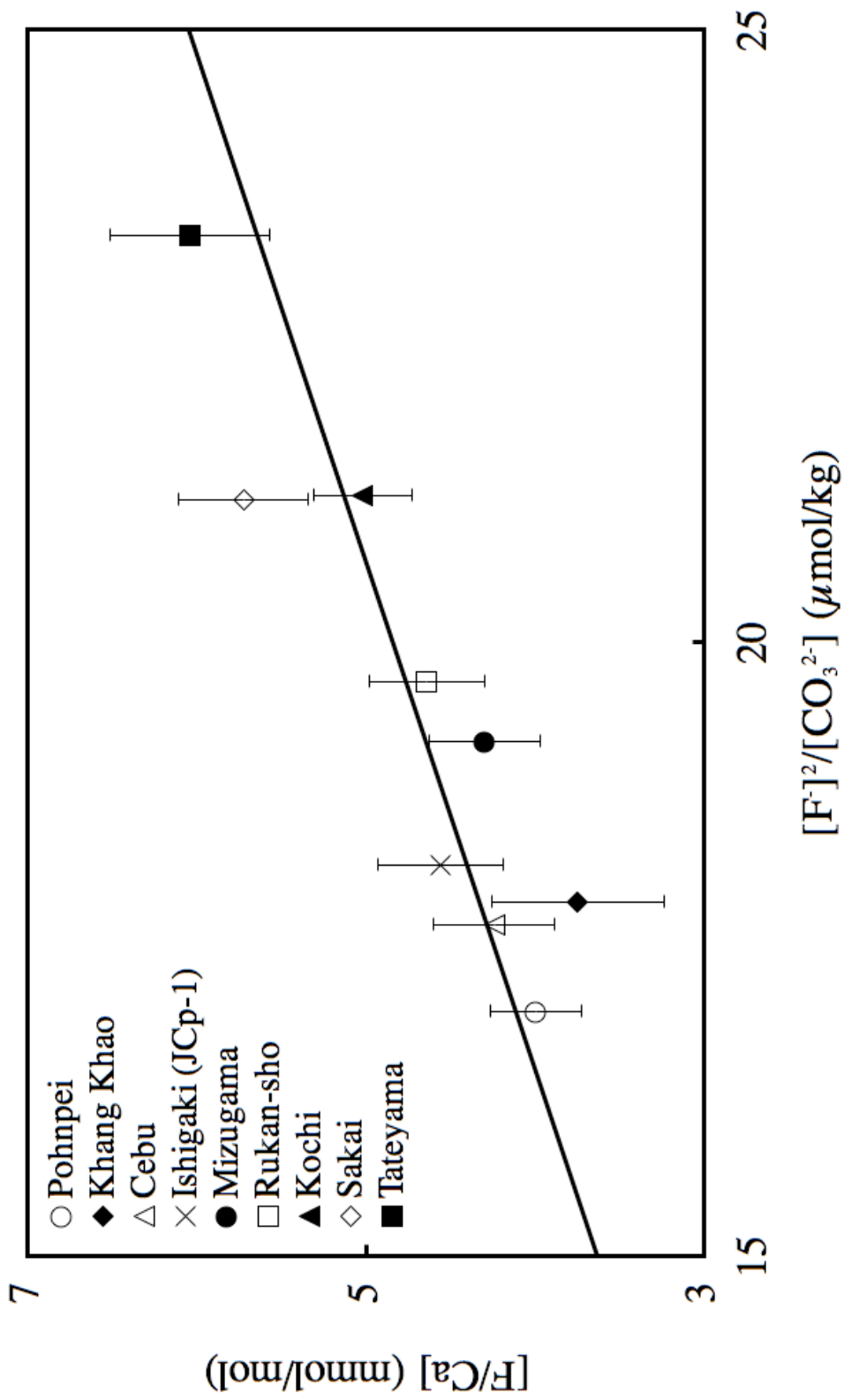


Fig. 2-2 The relationship between F/Ca in coral and the calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}](aq)$. Data are shown in Table 2-2. The regression line is calculated as $F/Ca = -0.242 [F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ ($r^2 = 0.78$).

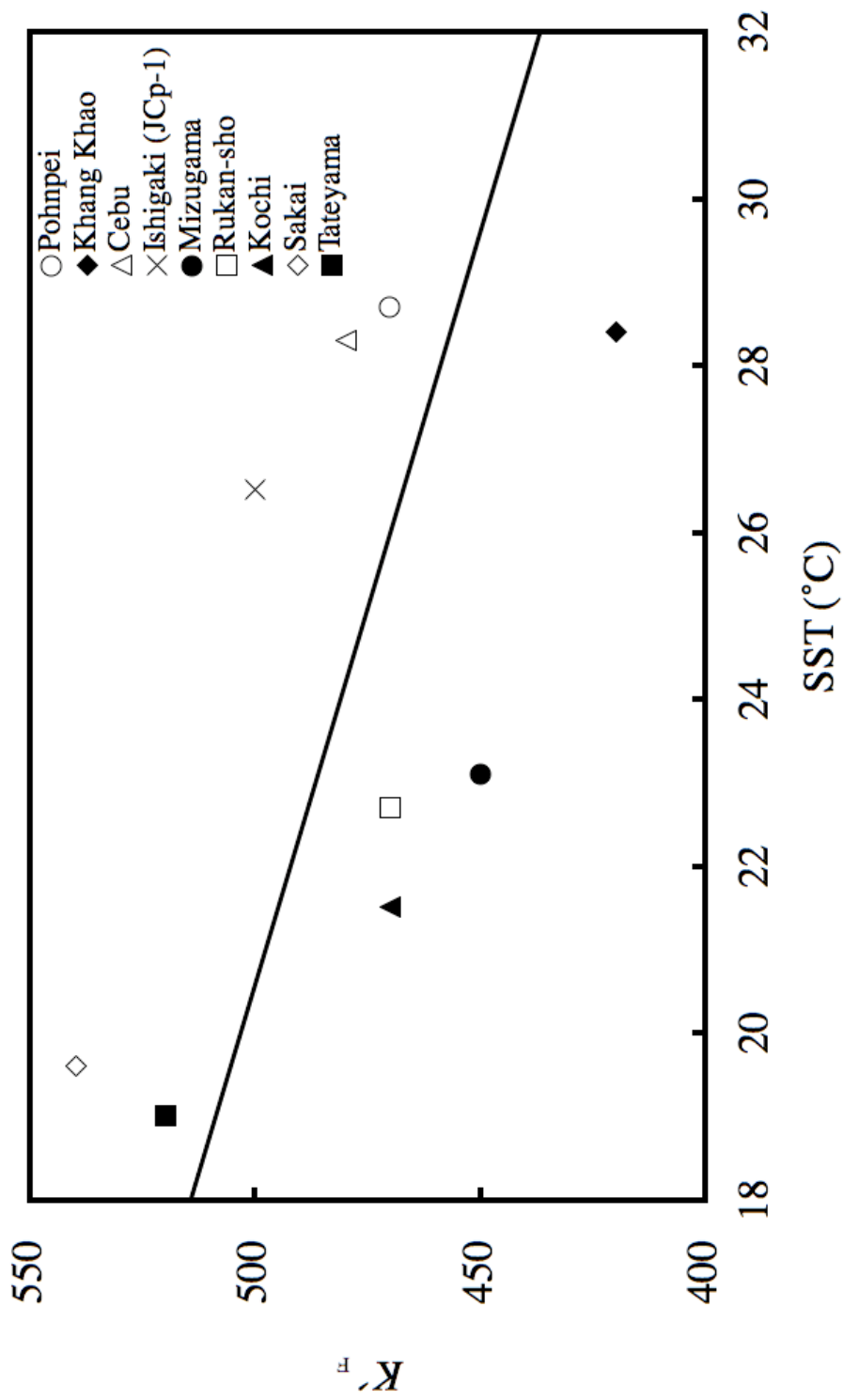


Fig. 2-3 Relationship between calculated K'_F and sea surface temperature.

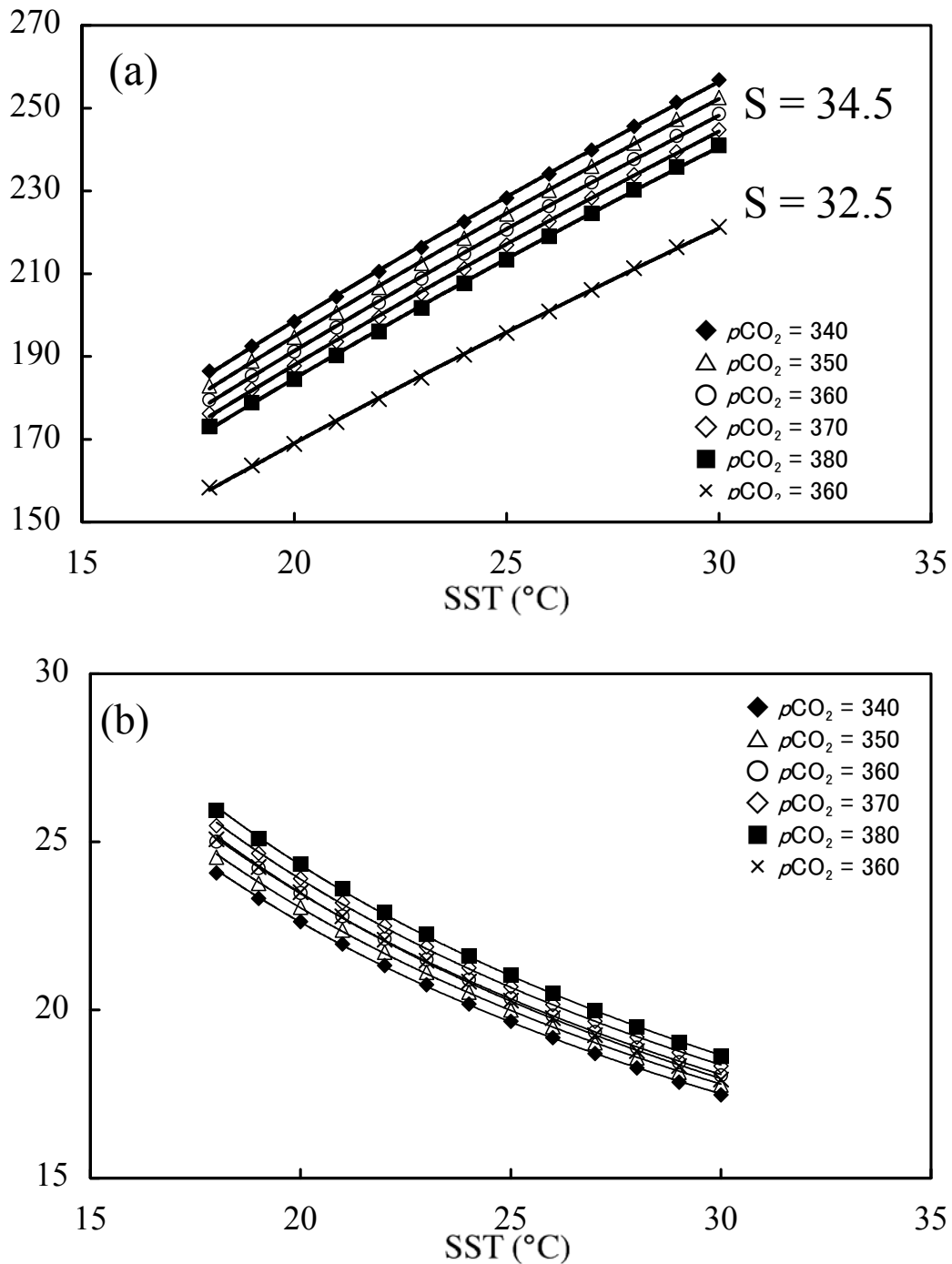


Fig. 2-4 (a) Relationship between SST and calculated CO_3^{2-} concentration at the salinity (34.5 psu) and five $p\text{CO}_2$ concentration (340 - 380 μatm). \times plot is calculated at the salinity (32.5 psu) and $p\text{CO}_2$ (360 μatm). (b) Relationship between SST and calculated $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ at the salinity (34.5 psu) and five $p\text{CO}_2$ concentration (340 - 380 μatm). \times plot is calculated at the salinity (32.5 psu) and $p\text{CO}_2$ (360 μatm).

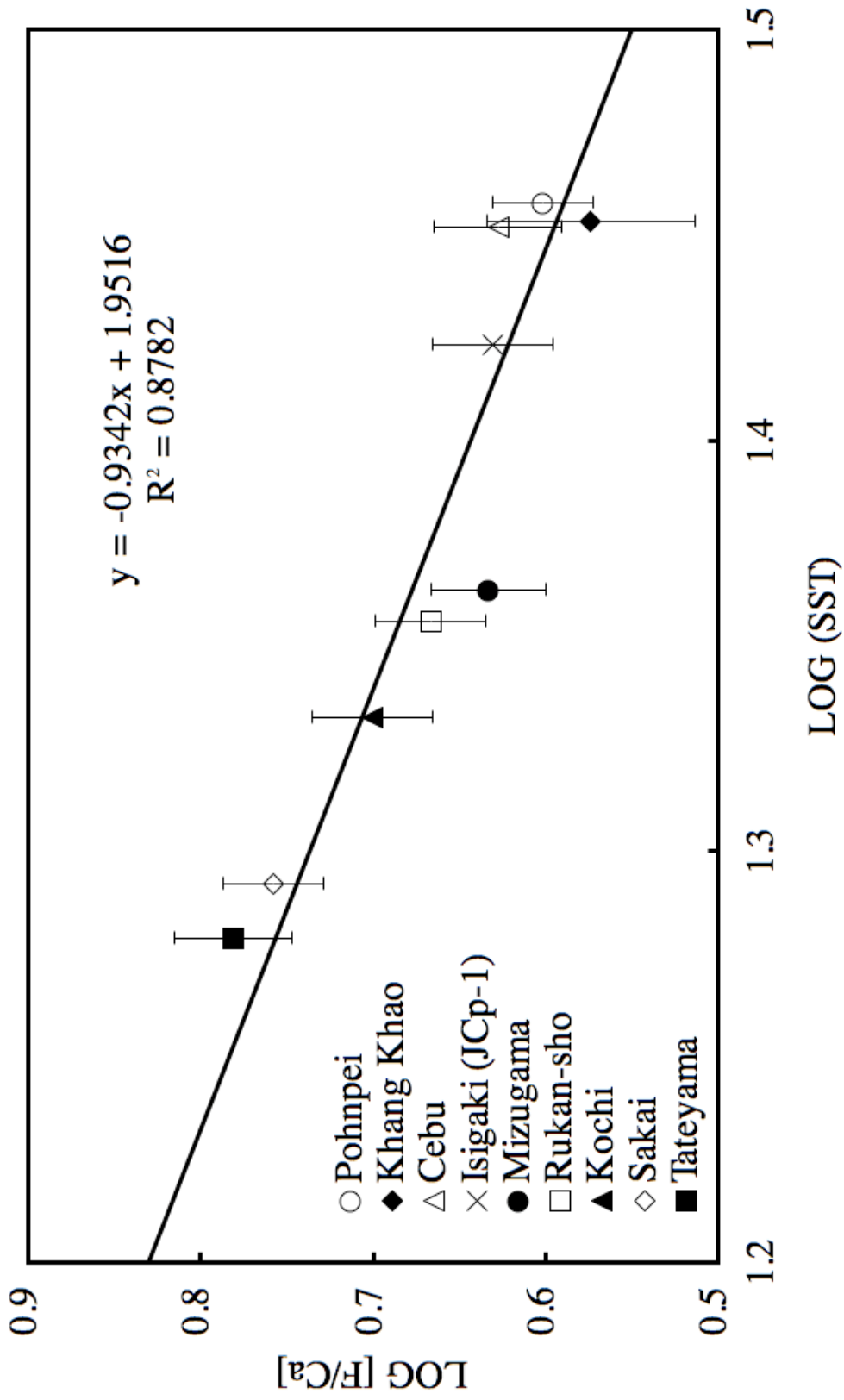


Fig. 2-5 Logarithmic relationship between F/Ca content in coral and annual average sea surface temperature. The regression line is calculated as $\log [F/Ca] = -0.934 \log [SST] + 1.95$ ($r^2 = 0.878$).

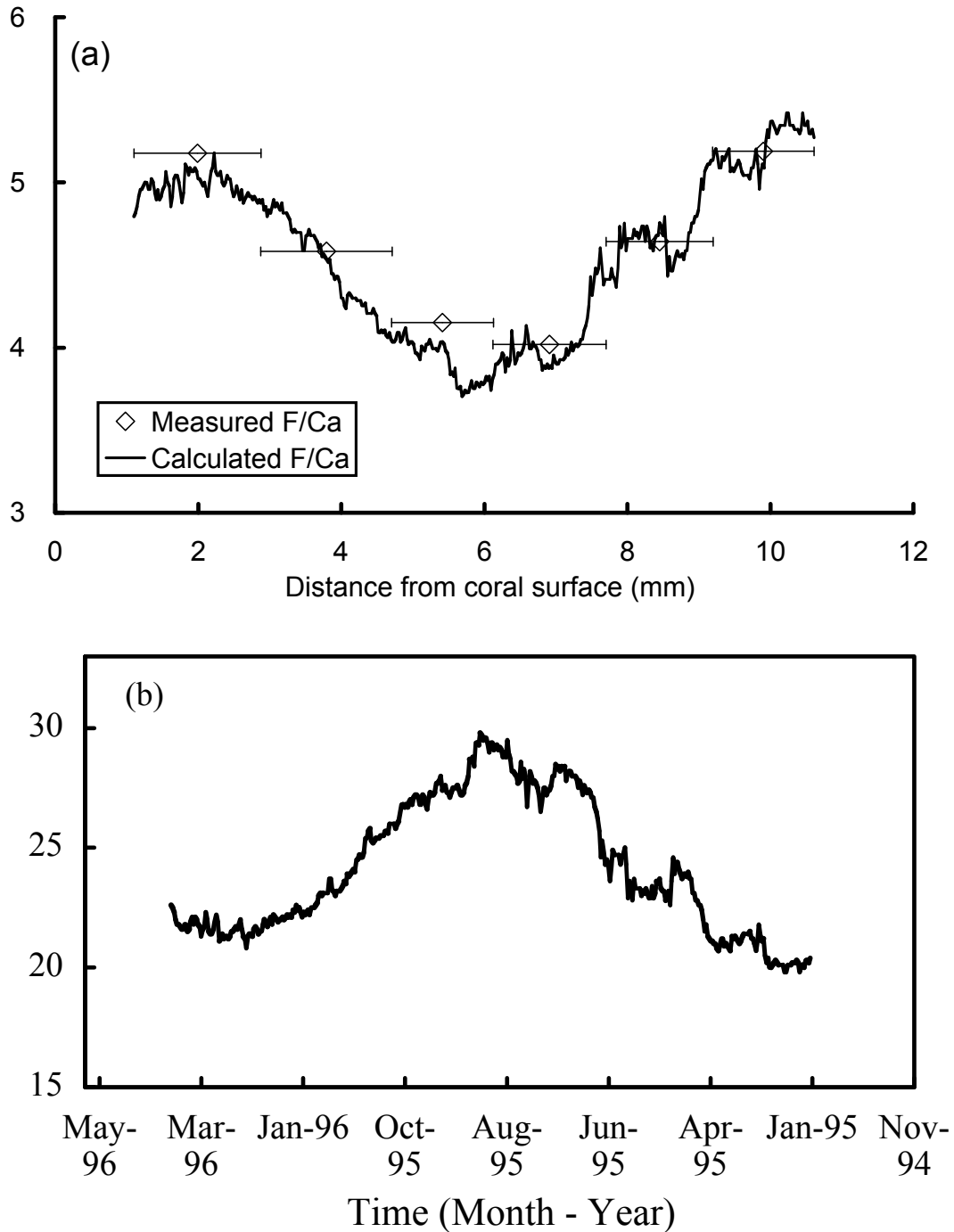


Fig. 2-6 (a) F/Ca (solid line) along the growth line (depth: 2-10 mm) of a core sample collected from Sesoko Island, Okinawa. Using the observed SST data and the regression line of Fig. 2-5, the calculated F/Ca data (open circle) are plotted in the figure as described in the text. (b) SST observed at the Okinawa Ocean Expo Park from Feb 1995 to March 1996.

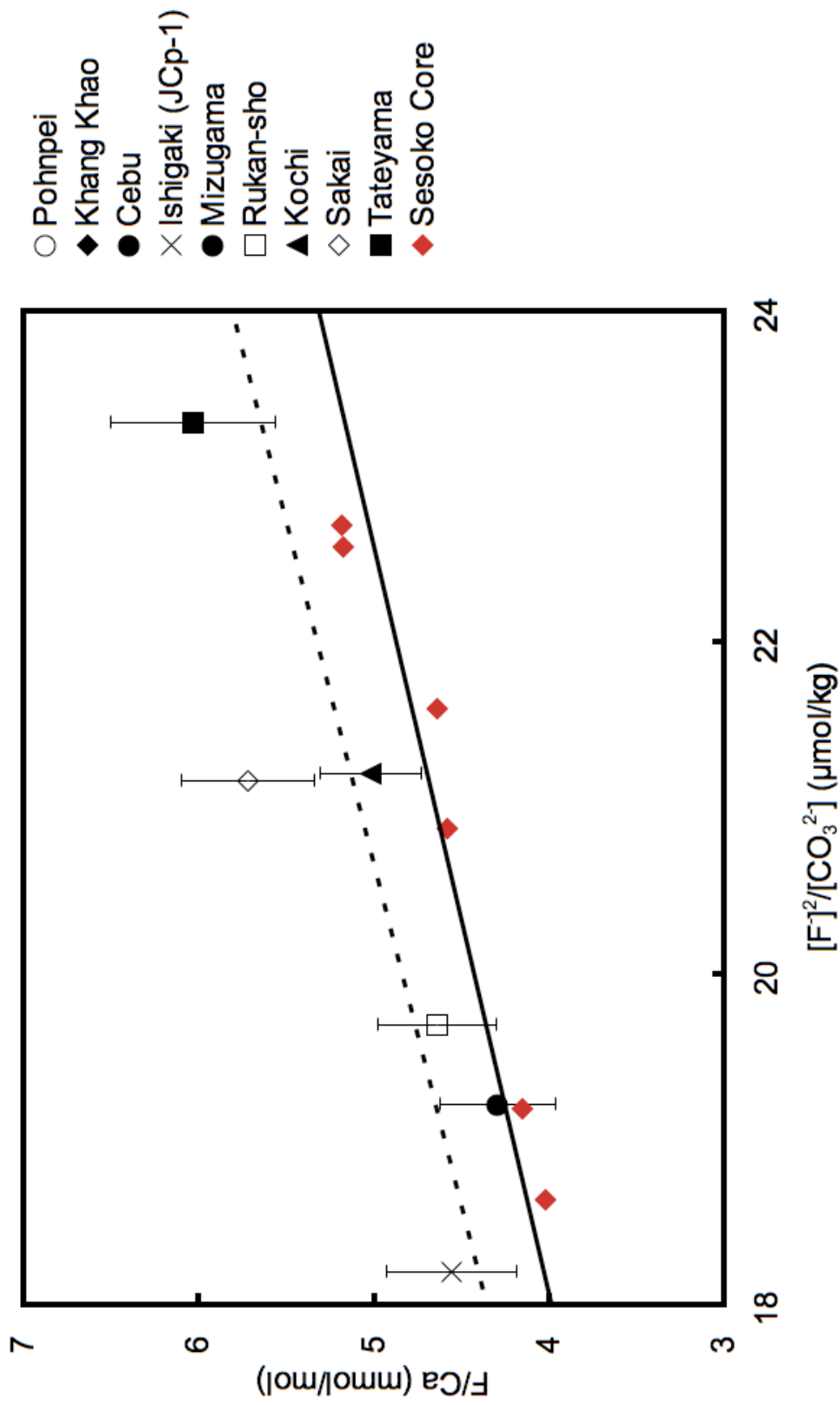


Fig. 2-7 Relationship between F/Ca in a core sample from Sesoko Island, Okinawa and calculated sea water $[F]²/[CO₃²⁻]$ (red diamond). The regression curve is calculated as: $F/Ca = 0.223 [F]²/[CO₃²⁻]$ ($r² = 0.919$). Data plot and regression curve (dotted line) in Fig. 2-2 are also shown.

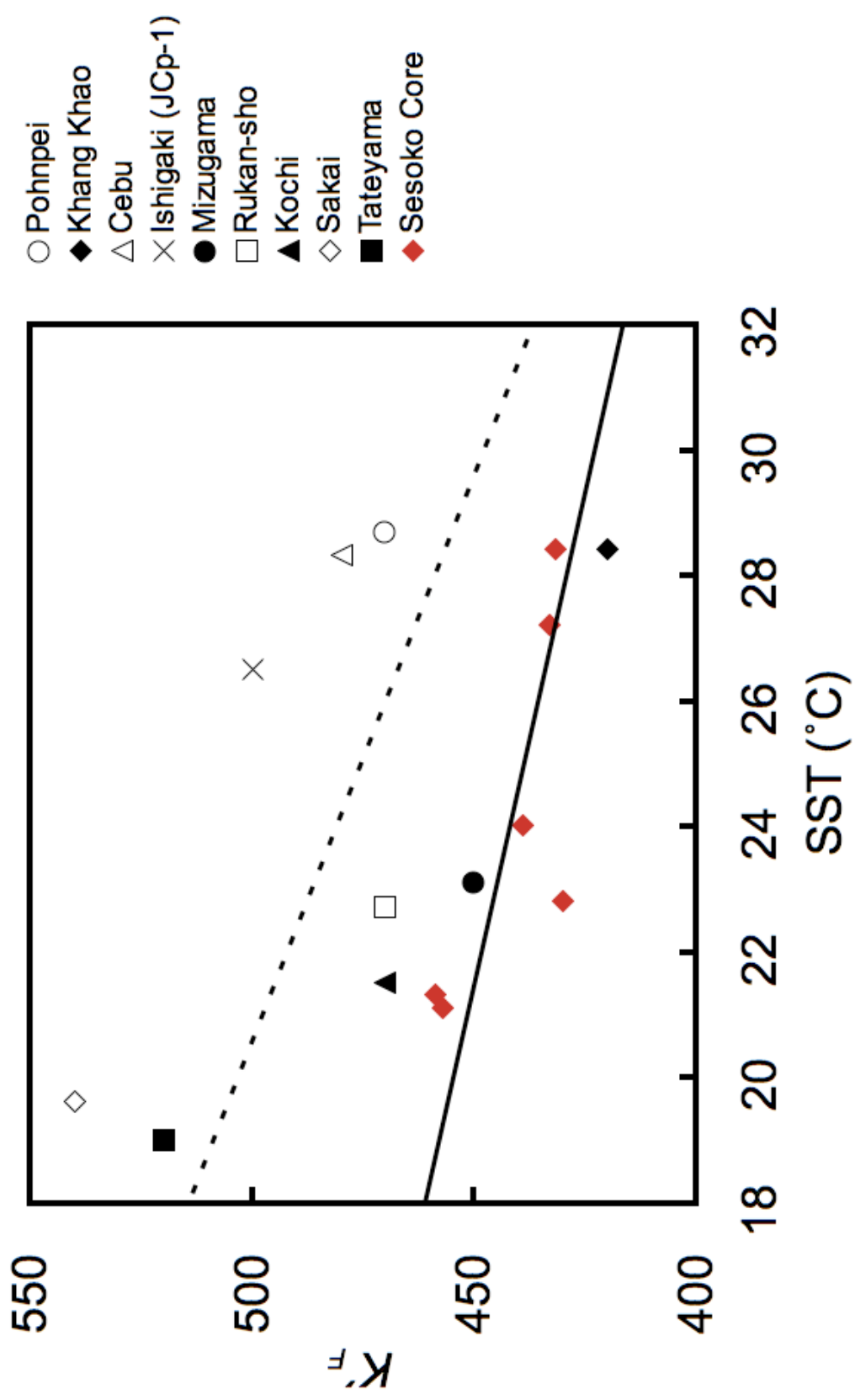


Fig. 2-8 Relationship between calculated K'_F and SST (red diamond). Regression curve (solid line) is calculated as: $K'_F =$
 $SST + 519$ ($r^2 = 0.559$). Data plot and regression curve (dotted line) in Fig. 2-3 are also shown.

-3.19

第3章 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量を規定する環境因子

3.1 はじめに

大気-海洋の地球化学モデルを使った研究から、大気中に放出された人為起源の二酸化炭素が深層水中の炭酸平衡に変化をもたらす可能性が報告された (Caldeira and Wickett, 2003)。このモデル研究では、気候変動に関する政府間パネル (IPCC) による IS92a シナリオに基づき、2300 年頃には水深 0 - 500 m 付近の海水で pH が 0.5-0.7 低くなる傾向が示された (Caldeira and Wickett, 2003)。深層水の化学組成は大気の化学組成に影響を受けて変化すると考えられる。そのため、大気中の二酸化炭素濃度の上昇と深層海水 (0-500 m) 中の pH や炭酸イオン濃度の関係を明らかにすることには意義がある。

深層海水の性質を推定する研究の多くで、有孔虫の殻が指標として利用された。これらの研究では、有孔虫の殻の重量 (Barker and Elderfield, 2002)、殻中の微量元素 (ホウ素、マグネシウム、亜鉛、カドミウム) とカルシウムの比 (Marchitto et al., 2000; Marchitto et al., 2005; Elderfield et al., 2006; Yu and Elderfield, 2007) がプロキシとして利用され、深層水の温度、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ など炭酸塩平衡に関するパラメータが推定された。Rosenthal らのグループは、有孔虫の殻 (アラレ石または方解石) の F/Ca 比を測定したが、深層水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ や海水温と殻の F/Ca に相関がないことを報告した (Rosenthal and Boyle, 1993; Rosenthal et al., 1997)。

共生藻を持たないサンゴ (非共生サンゴ) が水深~100-2000 m 付近まで分布する。非共生サンゴも炭酸カルシウム骨格を形成するので、その骨格には深層水の環境因子が記録されている可能性が期待される。Shirai et al. (2005) は日本近海の水深 70-3000 m から採取した非共生サンゴ骨格 (アラレ石) 中の Sr、Mg 含量を SIMS で分析し、石灰化速度が Sr/Ca、Mg/Ca に影響することを示唆した。Sinclair et al. (2006) は非共生サンゴの Mg、Sr、U を定量し、Mg と U に負の相関があることを報告した。Ruggenberg et al. (2008) は非共生サンゴ (90 - 900 m) の方解石骨格中のストロンチウム安定同位体比 ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) を測定し、 $\delta^{88/86}\text{Sr}$ が海水温と相関を持つことを示した。

第2章で示した結果から、浅瀬に生息する共生サンゴの炭酸カルシウム骨格中の F/Ca は海水中の炭酸平衡のパラメータ ($[\text{CO}_3^{2-}]$ 、温度) に影響を受ける可能性が示唆された。深海に生息しアラレ石の骨格を形成する非共生サンゴ骨格中のフッ素含量が深海中の炭酸塩平衡の指標として利用できる可能性がある。そこで、高知県土佐湾の水深 185 - 350 m から採取した非共生サンゴ骨格中のフ

ッ素含量を測定し、非共生サンゴ骨格中のフッ素含量とサンゴが生息した水深（185-350 m）の海水中の炭酸塩平衡のパラメータ（ $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、海水温）との関係について考察する。

3.2 方法

3.2.1 非共生サンゴ試料とサンゴ骨格中のフッ素の定量

非共生サンゴの *F. deludens* と *F. pavoninum* を高知県土佐湾から採取した (Fig. 3-1)。 *F. deludens* は水深 185、200、250 m、 *F. pavoninum* は 250、300、350 m からドレッジングで採取した。骨格の表面からおよそ 1 cm を砕き、薄片状の骨格試料を得た。薄片状骨格試料を MQ 水とともに超音波洗浄した後、乾燥させた (60 °C, ~7h)。

非共生サンゴ骨格中のフッ素定量は放射化分析 (NAA) 法で行った。本研究では、 ^{49}Ca を内部標準としてサンゴ骨格中の F/Ca 比 (mmol/mol) を決定した。標準試料は CaF_2 (~1.5-3.0 mg) と CaCO_3 (~20 mg) を混合して作成した。薄片状試料 10-100 mg と標準試料 (~20-23 mg) をそれぞれ高純度ポリエチレンで二重に封入し、高純度ポリエチレン製照射用カプセル (内径~10 mm、高さ~20 mm) に入れた。また、サンゴ標準物質として作成された JCp-1 (~50-60 mg) も同様にカプセルに封入した。日本原子力研究開発機構の 3 号炉に設置された PN-3 気送管で 15 秒照射、6-7 秒間の冷却時間をおき、カプセルを開封しないで、ガンマ線スペクトロメーターを用いて 15 秒間測定を行い、F (^{20}F ; 1633 keV) と Ca (^{49}Ca ; 3087 keV) を検出した。冷却時間でピーク面積を補正した後 (Ramos et al., 2005)、標準物質の F/Ca ピーク比と試料の F/Ca ピーク比を比較して試料中の F/Ca (mmol/mol) を決定した。

3.3 結果と考察

3.3.1 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量

海水中から造礁サンゴの骨格へフッ化物イオンが共沈する反応として 2-1 式のイオン交換反応を仮定し、造礁サンゴの骨格中の F/Ca 比は海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ に主にコントロールされる可能性を示唆した (Fig. 2-2、Fig. 2-7)。非共生サンゴの *F. deludens* と *F. pavoninum* も造礁サンゴと同じくアラレ石の骨格を持つので、海水中から非共生サンゴの骨格へのフッ化物イオンの共沈も 2-1 式のイオン交換反応で起きると仮定することができる。この仮定に基づき、非共生サンゴの F/Ca と海水の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ には 2-3 式で示されるような正の相関が予想され、非共生サンゴ骨格のフッ素含量 (F/Ca 比) は深層水の炭酸イオン濃

度を反映することが期待される。そこで、非共生サンゴ骨格中の F/Ca と海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ の関係を調査する。土佐湾（水深 185 - 350 m）から採取した非共生サンゴ (*F. deludens*, *F. pavoninum*) のフッ素とカルシウムの含量、F/Ca 比を Table 3-1 に示す。*F. deludens* の F/Ca は ~6.0 - 6.6 mmol/mol の変動を示し、平均値が 6.29 mmol/mol、*F. pavoninum* の F/Ca は ~6.3 - 8.0 mmol/mol の変動を示し、平均値が 7.35 mmol/mol だった。水深と非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比の関係を Fig. 3-2 に示す。この図から、水深の増加とともに F/Ca が増加する傾向が見られる。

3.3.2 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量と海水中の炭酸イオン濃度の関係

水深 185 - 350 m から採取した非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比と海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ の関係を明らかにするため、水深の増大に伴う $[CO_3^{2-}]$ および $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ の変動を明らかにする。海水中の $[CO_3^{2-}]$ は、炭酸の平衡系から計算することができる (Morse and Mackenzie, 1990)。海水中の炭酸平衡系に基づき、温度、塩分、 A_T と溶存無機炭素 (DIC) を使って、水深ごとの $[CO_3^{2-}]$ を計算する。海水中で炭酸の酸解離定数 (K_i) は圧力の影響を受ける。平衡定数に対する圧力の影響は次式で表される (Millero, 1979) :

$$\log \left(\frac{K_i^P}{K_i^0} \right) = -\frac{\Delta_r V^0}{2.30RT} P + \frac{0.5\Delta_r k^0}{2.30RT} P^2 \quad (3-1)$$

ここで K_i^P 、 K_i^0 はそれぞれ圧力 P 、0 bar での平衡定数を示し、 $\Delta_r V^0$ 、 $\Delta_r k^0$ 、 R 、 T はそれぞれ標準部分モル体積変化、標準モル圧縮率、気体定数、絶対温度を示す。 $\Delta_r V^0$ と $\Delta_r k^0$ の文献値 (Millero, 1979; Millero, 1995) を引用し、圧力を考慮して炭酸塩平衡モデルを計算する。計算には太平洋で観測された水質データを使う。海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の MR05-05 leg 2 航海で観測された水深 100 - 400 m (24° N、130 - 140° E) の水質データ (温度、塩分、リン酸イオン濃度 ($[PO_4^{3-}]$)、 A_T 、DIC) を Table 3-2 にまとめる。これらの 42 個のデータから CO2-SYS を使って圧力の影響を考慮した炭酸イオン濃度を計算し、Table 3-2 に示す。Table 3-2 に示した $[CO_3^{2-}]$ の計算値と水深の関係を Fig. 3-3a に示す。水深が 100 - 400 m に増加すると、 $[CO_3^{2-}]$ は ~234 - 156 $\mu\text{mol/kg}$ まで減少する (Fig. 3-3a)。また、フッ化物イオン濃度と塩分の関係式： $[F^-]$ ($\mu\text{mol/kg}$) = 68S/35 (Broecker and Peng, 1982) に Table 3-2 の塩分データを代入して得られる $[F^-]$ を使って、海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ を計算する。 $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ の計算値を Table 3-2 に

示し、水深と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の関係を Fig. 3-3b に示す。水深が 100 - 400 m に増大すると、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は 19.4 - 29.0 $\mu\text{mol/kg}$ まで増加する (Fig. 3-3b)。Fig. 3-3a、b から、水深の増加とともに $[CO_3^{2-}]$ が減少し、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ が増加することがわかる。したがって、水深の増大により非共生サンゴ骨格中の F/Ca と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ はともに増加することがわかる (Fig. 3-2、3-3b)。そのため、F/Ca と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の正の相関が予想される。

非共生サンゴ骨格中の F/Ca と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の関係を明らかにするため、非共生サンゴ試料を採取した土佐湾の海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を次の方法で計算する。KH-95 航海により土佐湾付近の AS02 サイト (Fig. 3-1、 $32^\circ 34' 98\text{ N}$, $133^\circ 13' 03\text{ E}$) で測定された海水の温度、塩分、 $[PO_4^{3-}]$ のデータを Table 3-3 に示す。AS02 の塩分とリン酸イオン濃度のデータからそれぞれ A_T と DIC を推定し、土佐湾の水深 185-350 m の $[CO_3^{2-}]$ を計算する。Table 3-2 に示した MR05-05 leg 2 航海で測定された塩分と A_T の関係を Fig. 3-4a に示す。塩分 (S) と A_T には正の相関が見られ、回帰線は次式で表される ($r^2 = 0.872$) :

$$A_T = 0.0519 S + 0.478 \quad (3-2)$$

この式に AS02 サイトの塩分データを代入して A_T を推定し、Table 3-3 に示す。また、Table 3-2 のデータを使って、MR05-05 leg 2 で観測された $[PO_4^{3-}]$ と DIC の関係を Fig. 3-4b に示す。Fig. 3-4b のプロットの回帰線は次式で表される ($r^2 = 0.967$) :

$$\text{DIC} = 0.0337 \ln ([PO_4^{3-}]) + 2.07 \quad (3-3)$$

この式に AS02 サイトの $[PO_4^{3-}]$ のデータを代入して DIC の値を推定し、Table 4-3 に示す。土佐湾の AS02 サイトで観測された水深、海水温、塩分、および A_T と DIC の推定値 (Table 3-3) から、CO2-SYS を使って土佐湾付近の海水中の $[CO_3^{2-}]$ を計算する。海水中の $[CO_3^{2-}]$ の計算値を Table 3-3 に示す。水深の増加 (100 - 400 m)に伴い、 $[CO_3^{2-}]$ の計算値は 190 - 130 $\mu\text{mol/kg}$ まで減少する。また、フッ化物イオンと塩分の関係式 ($[F^-]$ ($\mu\text{mol/kg}$) = $68S/35$, Broecker and Peng, 1990)に AS02 の塩分データを代入し、海水中のフッ化物イオン濃度を計算する。計算した $[F^-]$ と $[CO_3^{2-}]$ の値から、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を計算し、Table 3-3 に示す。水深の増加 (100 - 400 m)に伴い、土佐湾付近の海水の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の計算値は 24 - 34 $\mu\text{mol/kg}$ まで増加する (Table 3-3)。

土佐湾海水中 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は 3-2、3-3 式から推定した A_T と DIC から計算した。 A_T と DIC の推定に伴う $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の計算値の誤差を評価する。Table 3-2 に示した MR05-05 leg 2 航海の塩分データを 3-2 式に代入し、 A_T の値を推定する。MR05-05 leg 2 航海の A_T の測定値 (Table 3-2) と 3-2 式を使った A_T の推定値を比較すると、水深 100 - 400 m の範囲で、 A_T の誤差は+0.0049/-0.0020 mmol/kg となる。 A_T の値 2.27 (+0.0049/-0.0020) $\mu\text{mol/kg}$ と一定のパラメータ ($T = 25^\circ\text{C}$ 、 $S = 34.5$ psu、 $\text{DIC} = 2.0$ mmol/mol) を使って海水中の炭酸イオン濃度を計算すると、 $[CO_3^{2-}] = 193 (+3/-1)$ $\mu\text{mol/kg}$ となる。このとき、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}] = 23.3 (-0.4/+0.2)$ $\mu\text{mol/kg}$ と計算される。

また、Table 3-2 に示した MR05-05 leg 2 航海の $[PO_4^{3-}]$ の値を 3-3 式に代入し、DIC の値を推定する。DIC の測定値 (Table 3-2) と推定値を比較すると、水深 100 - 400 m の範囲で、DIC の推定値の誤差は+0.010/-0.016 $\mu\text{mol/kg}$ となる。DIC の値 2.00 (+0.010/-0.016) mmol/kg と一定のパラメータ ($T = 25^\circ\text{C}$ 、 $S = 34.5$ psu、 $A_T = 2.27$ mmol/mol) を使って海水中の炭酸イオン濃度を計算すると、 $[CO_3^{2-}] = 193 (-6/+10)$ $\mu\text{mol/kg}$ となる。このとき、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}] = 23.3 (+0.8/-1.2)$ $\mu\text{mol/kg}$ と計算される。

A_T と DIC の推定値の誤差に伴う $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の変動はそれぞれ、 ± 0.4 、 ± 1.2 $\mu\text{mol/kg}$ と計算された。これらの計算から、Table 3-3 に示した $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は十分な正確さを持ち、非共生サンゴ骨格中の F/Ca と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ との関連性の考察に用いることができると考えられる。

Table 3-3 に示した土佐湾 (AS02 サイト) の水深 100、200、300、400 m の海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の計算値を使って、非共生サンゴを採取した水深 185、200、250、300、350 m の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を計算する。計算では水深 100、200、300、400 m の間で、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は線的に変動することを仮定する。計算した $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ (水深 185、200、250、300、350 m) を Table 3-1 に示す。同様の方法を使って、185、200、250、300、350 m の海水温、塩分、アルカリ度、DIC も計算し、Table 3-1 に示す。Fig. 3-5a に非共生サンゴ骨格中の F/Ca の測定値を海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の計算値に対してプロットする。Fig. 2-2、Fig. 2-7 の回帰線と同様に、原点を通る一次関数の回帰線を Fig. 3-5a のプロットに与えると、回帰線は次式で表される： $[F/Ca]$ (mmol/mol) = 0.226 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ ($R^2 = 879$)。Fig. 3-5 のプロットから、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の増加に伴い、非共生サンゴ骨格中の F/Ca は線的な増加を示すことがわかる。この関係は Fig. 2-2、Fig. 2-7 に示した造礁サンゴ骨格中の F/Ca 比と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の関係と一致する。造礁サンゴ骨格のデータ (Fig. 2-2、2-7) と非共生サンゴ骨格のデータ (Fig. 3-5a) を Fig. 3-5b で比

較する。Fig. 3-5b では、Fig. 2-2 と Fig. 2-7 のデータを黒色円形と白色菱形のプロットで示す。非共生サンゴ骨格のデータから得られる回帰線を実線で示し、Fig. 2-2 と 2-7 の回帰線を破線と点線で示す (Fig. 3-5b)。造礁サンゴが生育した海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ よりも非共生サンゴが生育した海水の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の方が大きく、サンゴ骨格中の F/Ca 比も造礁性サンゴ骨格より非共生サンゴの方が大きい (Fig. 3-5b)。非共生サンゴ骨格のデータから得られる回帰線の傾き (0.226) は、造礁サンゴ骨格で得られる傾きの範囲 (0.223-0.24) とほぼ一致する (Fig. 3-5b)。このように、非共生サンゴ骨格の F/Ca 比と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に線的な正の相関が認められるため、非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比は海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に主にコントロールされる可能性が示唆される。

3.3.3 非共生サンゴ骨格中のフッ素含量と海水温の関係

第 2 章に示した 2-3 式で示されるように、サンゴ骨格中のフッ素含量は見かけの平衡定数 K'_F と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の積として表すことができる。 K'_F と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ はともに温度依存性を持つため、非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比と海水温にも相関があると予測される。Table 3-1 に示したように、土佐湾では水深が 185-350 m に増加すると、海水温は 17.2 - 8.7 °C に減少する。そこで、 K'_F と $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の温度依存性を明らかにし、F/Ca と海水温の関係について考察する。

第 2 章で述べたように、イオン交換反応 (2-1 式) の熱力学的平衡定数 K_F は温度に依存する。見かけの平衡定数 K'_F と海水温の関係を明らかにするために、Table 3-1 の非共生サンゴ骨格のデータ (F/Ca、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$) と 2-9 式を使って、 K'_F を計算する。計算した K'_F を Table 3-1 に示す。海水温と K'_F の計算値の関係を Fig. 3-6 に示す。*F. deludens* (185、200、250 m) では K'_F と海水温に相関は見られなかった (Fig. 3-6、黒色菱形)。一方、*F. pavoninum* (250、300、350 m) では水深の増加に伴い海水温が ~14 - 9 °C まで減少すると、 K'_F が 486 - 425 まで ~23% 減少する傾向が認められる (Fig. 3-6、白色三角)。2-8 式を使って、9 - 14 °C の範囲での熱力学的平衡定数 K_F の相対的な変化を計算すると、 $K_{20}/K_9 = 0.83$ と計算され、 K_F は 27% 減少すると予想される。*F. pavoninum* (250、300、350 m) のデータから計算される見かけの平衡定数の相対的な変化 (~23% の減少) は熱力学的平衡定数の相対的な変化 (~27% の減少) と近い値を示す。これらの結果から、非共生サンゴ骨格中の F/Ca と海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ から計算される見かけの平衡定数 K'_F は一定値をとらず、*F. pavoninum* では K'_F と海水温に正の相関が認められることが示される。

土佐湾海水 (水深 185-350 m) 中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ と温度の関係について考察す

る。土佐湾海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の計算は水深、海水温、塩分、 A_T 、DIC から計算した (Table 3-1、3-3)。水深が 185 - 350 m まで減少するとともに海水温 (~17-9 °C)、塩分 (34.7-34.3 psu)、アルカリ度 (2.28 - 2.26 mmol/mol) は減少し、DIC (2.0 - 2.1 mmol/mol) は増加する (Table 3-1)。第 2 章の Fig. 2-4b に示したように、2 psu (32.5-34.5 psu) の塩分の変動は海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ にほとんど影響しない。土佐湾海水の塩分変化は 0.4 psu のみと推定されるので (Table 3-1)、水深 185-350 m の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に対する塩分の影響はほとんど無視できる。海水中の $[CO_3^{2-}]$ に対する海水温、アルカリ度、DIC の影響を明らかにするため、温度 9 - 17 °C の範囲でアルカリ度を 2.26、2.27、2.28 mmol/mol、DIC を 2.0、2.1 mmol/mol とし $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を計算する。海水中の $[CO_3^{2-}]$ は炭酸平衡に基づき CO2-SYS を使い計算する。この計算では圧力と塩分は 100 dbar、34.5 psu に一定とする。海水中の $[F^-]$ は、 $[F^-] = 68S/35$ (Broecker and Peng, 1990) の式を使って塩分から計算する。計算した海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を Fig. 3-7a に示す。アルカリ度と DIC が一定の場合、温度上昇に伴い海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は減少する傾向を示す。海水温の減少 (17 - 9 °C) に伴う $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の増加幅は 0.7 - 1.1 mmol/mol と計算される。この計算から、温度の減少 (17 - 9 °C) で海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は 3%減少するといえる。海水温と A_T が一定の場合、DIC の増加 (2.0 - 2.1 mmol/kg) に伴い、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ は増加する。 A_T の値 (2.26、2.27、2.28 mmol/kg) ごとに、DIC の増加 (2.0 - 2.1 mmol/kg) に伴う $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の増加幅を比較すると、それぞれ~12.8、~11.9、~11.0 mmol/mol と計算される。この計算から、 A_T が小さいほど、 $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に対する DIC の効果が大きいといえる。海水温と DIC が一定の場合、 A_T の減少 (2.28 - 2.26 mmol/kg) に伴い $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ が増加する。DIC が 2.0、2.1 mmol/kg の時、 A_T の減少に伴う $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の増加幅は~1.7、~3.6 mmol/mol と計算される。この計算から、DIC の値が大きいほど $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ に対する A_T の効果が大きく表われるといえる。

海水中の $[CO_3^{2-}]$ は圧力の影響も受けるので、サンゴ骨格試料を採取した水深 (185 - 350 m) で、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ と圧力の関係を明らかにするため、次の計算を行う。温度 9-17 °C の範囲で圧力が 100、200、300、400 dbar として、海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を計算する。この計算では、塩分、アルカリ度、DIC は一定 (34.5 psu、2.27 mmol/mol、2.0 mmol/mol) とする。計算した $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ を Fig. 3-7b に示す。圧力が一定の場合、海水温の上昇に伴い海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ が減少する (Fig. 3-7b)。海水温が一定の場合、圧力の増加に伴い海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ が増加する傾向が認められる (Fig. 3-7b)。圧力の増加 (100 - 400 dbar) に伴う海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の増加幅は 0.08 - 0.10 $\mu\text{mol/mol}$ と計算される。

これらの計算結果から (Fig. 3-7ab)、土佐湾の水深 185 - 350 m の海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ に最も影響を与える因子は DIC (2.0 - 2.1 mmol/mol) と示唆される。次に海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ に与える影響が大きい因子はアルカリ度 (2.26 - 2.28 mmol/mol) で、海水温 (9 - 17 °C) の影響は DIC とアルカリ度の影響より小さい。また、圧力 (185 - 350 psu) と塩分 (34.3 - 34.7 psu) の影響はさらに小さいと考えられる。したがって、土佐湾の水深 185 - 350 m の範囲の海水中 $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ は主に DIC とアルカリ度に規定されているといえる。

非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比と海水温の関係について考察する。海水温に対して非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比を Fig. 3-8 にプロットする。海水温と非共生サンゴ骨格中の F/Ca に負の相関が認められる ($r^2 = 0.909$)。Fig. 3-5 に示したように、非共生サンゴ骨格中の F/Ca は主に海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ により規定されると考えられる。しかし、土佐湾海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ は温度の影響をあまり受けないので (Fig. 3-7a)、海水温は非共生サンゴ骨格中の F/Ca に影響を与えない。それにも関わらず、非共生サンゴ骨格中 F/Ca と海水温に負の相関が認められる (Fig. 3-8)。水深の増加 (185-350 m) に伴い、非共生サンゴ骨格中の F/Ca は 6.01 - 8.04 mmol/mol の増加を示す (Fig. 3-2、Table 3-1)。この骨格中の F/Ca の増加は、DIC の増加とアルカリ度の増加による $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ の増加を反映する (Table 3-1)。一方、水深の増加 (185-350 m) に伴い、海水温は 17.2 - 8.7 °C に減少する (Table 3-1)。この海水温の減少は F/Ca にほとんど影響しないが、水深の増加に伴い F/Ca と海水温が変動することから、F/Ca と海水温に見かけ上の相関 (Fig. 3-8) が認められると考えられる。

3.4 まとめ

土佐湾から採取した非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比を測定し、サンゴ骨格中の F/Ca と海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ および海水温の関係について考察し、次の結論が得られた。

(1) 非共生サンゴ骨格中の F/Ca 比と海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ に線的な比例関係が認められた。非共生サンゴ骨格中の F/Ca は主に海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ により規定されると考えられる。

(2) 土佐湾の水深 185-350 m にかけて、海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ は増加する傾向が見られた。海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ は DIC とアルカリ度による影響を大きく受けるが、海水温の影響はあまり受けないと計算される。

(3) 海水温と非共生サンゴ骨格中の F/Ca には負の相関が見られる。しかし、非共生サンゴ骨格中の F/Ca の主な規定因子である海水中の $[F]^{2-}/[CO_3^{2-}]$ は海水

温の影響を受けないことから、非共生サンゴ骨格中の F/Ca は海水温の影響をあまり受けないと考えられる。骨格中の F/Ca と海水温で見られる負の相関は、見かけ上の相関であり、海水温と F/Ca は独立していると示唆される。

造礁性サンゴ骨格の F/Ca と同様に非共生サンゴ骨格中の F/Ca は主に海水中の $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ により規定されると考えられる。また、温度と非共生サンゴ骨格中の F/Ca に負の相関が認められた。これらの結果から、非共生サンゴ骨格中の F/Ca を分析することで、混合層以深の海水中の炭酸イオン濃度と温度を同時に復元できる可能性がある。

Table 3-1 *Flabellum* coral samples, sampling depth, F/Ca in coral skeleton and, estimated seawater temperature, salinity, alkalinity, DIC, the calculated values of $[\text{CO}_3^{2-}]$ and $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ in seawater.

Species	Water depth (m)	F/Ca (mmol/mol)	Seawater temperature* (°C)	Salinity* (psu)	Alkalinity* (mmol/kg)	DIC* (mmol/kg)	$[\text{CO}_3^{2-}]^*$ ($\mu\text{mol/kg}$)	$[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]^*$ ($\mu\text{mol/kg}$)	K'_F
<i>F. deludens</i>	185	6.01	17.2	34.7	2.28	2.0	142	26	455
<i>F. deludens</i>	200	6.25	16.7	34.7	2.28	2.0	137	27	464
<i>F. deludens</i>	250	6.60	13.7	34.5	2.27	2.1	135	30	444
<i>F. pavoninum</i>	250	6.32	13.7	34.5	2.27	2.1	135	30	425
<i>F. pavoninum</i>	300	7.70	10.8	34.4	2.26	2.1	132	33	473
<i>F. pavoninum</i>	350	8.04	8.7	34.3	2.26	2.1	129	33	486

* Seawater temperature, salinity, alkalinity, DIC, $[\text{CO}_3^{2-}]$ and $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ are calculated using the data in Table 4-2 as described in the text.

Table 3-2 Water depth, temperature, salinity, phosphate concentration, alkalinity, dissolved inorganic carbon observed on MR05-05, calculated carbonate concentration and calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$.

Water Depth (m)	Temperature (°C)	Salinity (psu)	[PO ₄ ³⁻] (μmol/kg)	Alkalinity (mmol/kg)	DIC (mmol/kg)	[CO ₃ ²⁻]* (μmol/kg)	[F ⁻] ² /[CO ₃ ²⁻]* (μmol/kg)
100	22.21	34.85	0.05	2.29	1.98	221	20.7
100	22.61	34.81	0.05	2.29	1.96	228	20.1
100	23.68	34.72	0.04	2.28	1.95	234	19.4
100	22.52	34.82	0.04	2.28	1.97	225	20.4
101	19.64	34.87	0.17	2.29	2.01	198	23.2
101	23.93	34.77	0.05	2.28	1.96	228	20.0
101	22.29	34.87	0.05	2.29	1.97	225	20.4
101	20.24	34.91	0.15	2.29	2.01	200	23.0
149	21.18	34.89	0.14	2.29	2.00	205	22.5
149	22.18	34.86	0.05	2.29	1.97	227	20.2
150	19.11	34.89	0.23	2.29	2.02	188	24.4
150	18.31	34.83	0.28	2.29	2.02	188	24.3
150	19.27	34.89	0.21	2.29	2.02	193	23.8
150	18.85	34.88	0.26	2.29	2.03	187	24.5
150	21.71	34.89	0.09	2.29	1.99	209	22.0
151	21.03	34.96	0.19	2.30	2.02	198	23.2
199	17.67	34.80	0.36	2.28	2.03	176	26.0
200	18.46	34.85	0.27	2.29	2.02	186	24.6
200	20.23	34.94	0.21	2.29	2.02	197	23.4
200	17.45	34.80	0.33	2.28	2.03	183	25.0
201	17.98	34.82	0.30	2.29	2.03	183	25.0
201	18.93	34.87	0.23	2.29	2.01	195	23.6
201	18.86	34.87	0.28	2.29	2.03	186	24.7
202	19.03	34.89	0.27	2.29	2.03	188	24.5

Table 3-2 continued.

Water Depth (m)	Temperature (°C)	Salinity (psu)	[PO ₄ ³⁻] (μmol/kg)	Alkalinity (mmol/kg)	DIC (mmol/kg)	[CO ₃ ²⁻]* (μmol/kg)	[F ⁻] ² /[CO ₃ ²⁻]* (μmol/kg)
249	18.59	34.85	0.29	2.29	2.02	188	24.4
250	17.70	34.81	0.32	2.29	2.03	183	25.1
250	17.37	34.79	0.33	2.29	2.03	182	25.1
250	16.88	34.75	0.42	2.28	2.04	174	26.2
250	16.77	34.74	0.43	2.28	2.04	172	26.5
250	17.69	34.81	0.33	2.29	2.03	183	25.0
251	17.56	34.79	0.36	2.28	2.03	176	25.9
300	17.31	34.79	0.32	2.28	2.02	183	25.0
300	16.78	34.75	0.39	2.28	2.03	177	25.8
301	17.39	34.78	0.36	2.28	2.03	179	25.5
301	15.56	34.64	0.59	2.28	2.06	160	28.4
301	17.01	34.76	0.38	2.28	2.03	177	25.8
301	15.85	34.67	0.57	2.28	2.06	156	29.1
301	17.00	34.76	0.39	2.29	2.03	178	25.6
302	16.64	34.72	0.45	2.28	2.04	167	27.2
400	15.60	34.64	0.58	2.28	2.05	160	28.3
401	15.25	34.61	0.62	2.28	2.06	156	29.0

* [CO₃²⁻] and [F⁻]²/[CO₃²⁻] are calculated from hydrographic data as described in the text.

Table 3-3 Water depth, temperature, salinity and $[\text{PO}_4^{3-}]$ observed in Tosa Bay by KH-95-1, estimated values of alkalinity (A_T) and dissolved inorganic carbon (DIC), calculated values of $[\text{CO}_3^{2-}]$ and $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$.

Water depth (m)	Temperature (°C)	Salinity (psu)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ ($\mu\text{mol/kg}$)	Alkalinity* ¹ (mmol/kg)	DIC* ² (mmol/kg)	$[\text{CO}_3^{2-}]$ * ³ ($\mu\text{mol/kg}$)	$[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ * ³ ($\mu\text{mol/kg}$)
100	19.7	34.7	0.19	2.28	2.0	190	24
200	16.7	34.7	0.46	2.28	2.0	170	27
300	10.8	34.4	1.2	2.26	2.1	140	33
400	8.7	34.3	1.3	2.26	2.1	130	34

*1 Alkalinity is estimated from empirical relationship between alkalinity (A_T) and salinity (S) shown in Fig. 3-4a ($A_T = 0.0519 S + 0.478$).

*2 DIC is estimated from empirical relationship between DIC and $[\text{PO}_4^{3-}]$ shown in Fig. 3-4b ($\text{DIC} = 0.0337 \text{Ln}([\text{PO}_4^{3-}]) + 2.07$).

*3 $[\text{CO}_3^{2-}]$ and $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ are calculated from estimated values of A_T and DIC as described in the text.

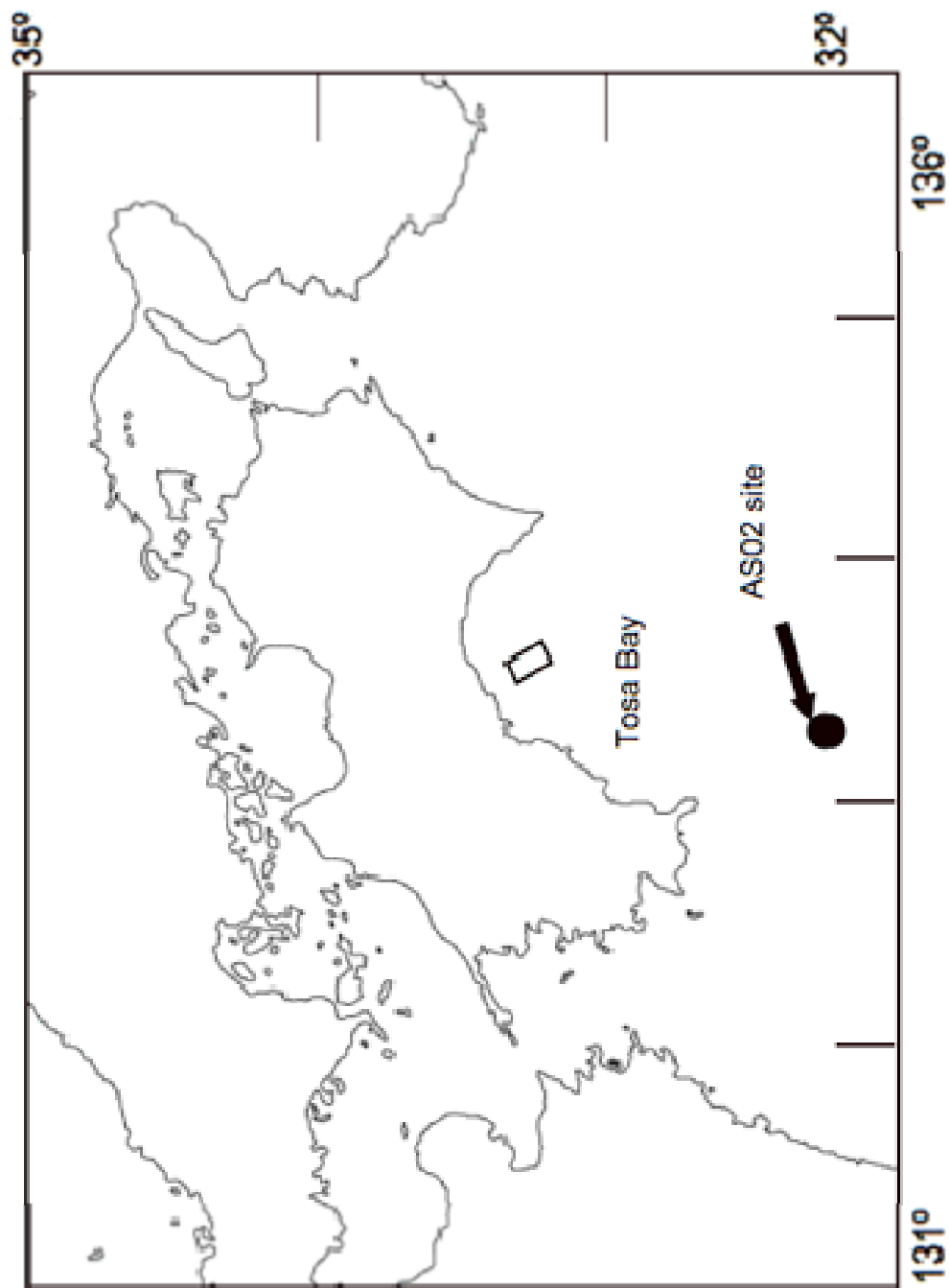


Fig. 3-1 Map showing sampling location (black box) in Tosa Bay, Japan and ASD2 site in KH 95-1 cruise.

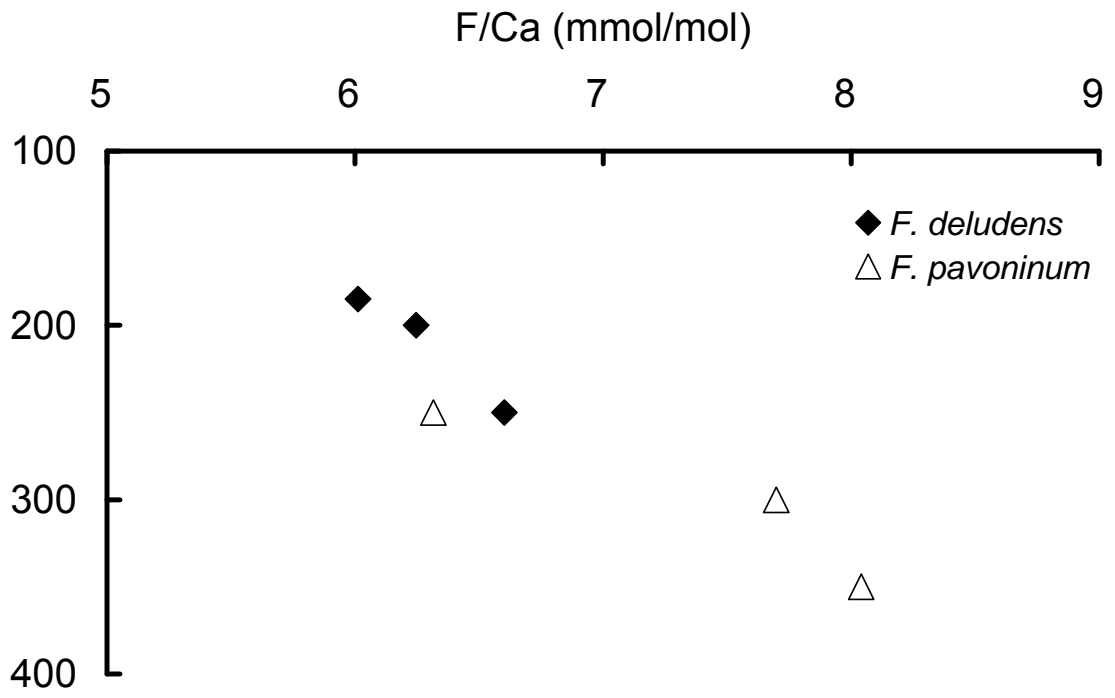


Fig. 3-2 Relationship between F/Ca in *Flabellum* corals and water depth.

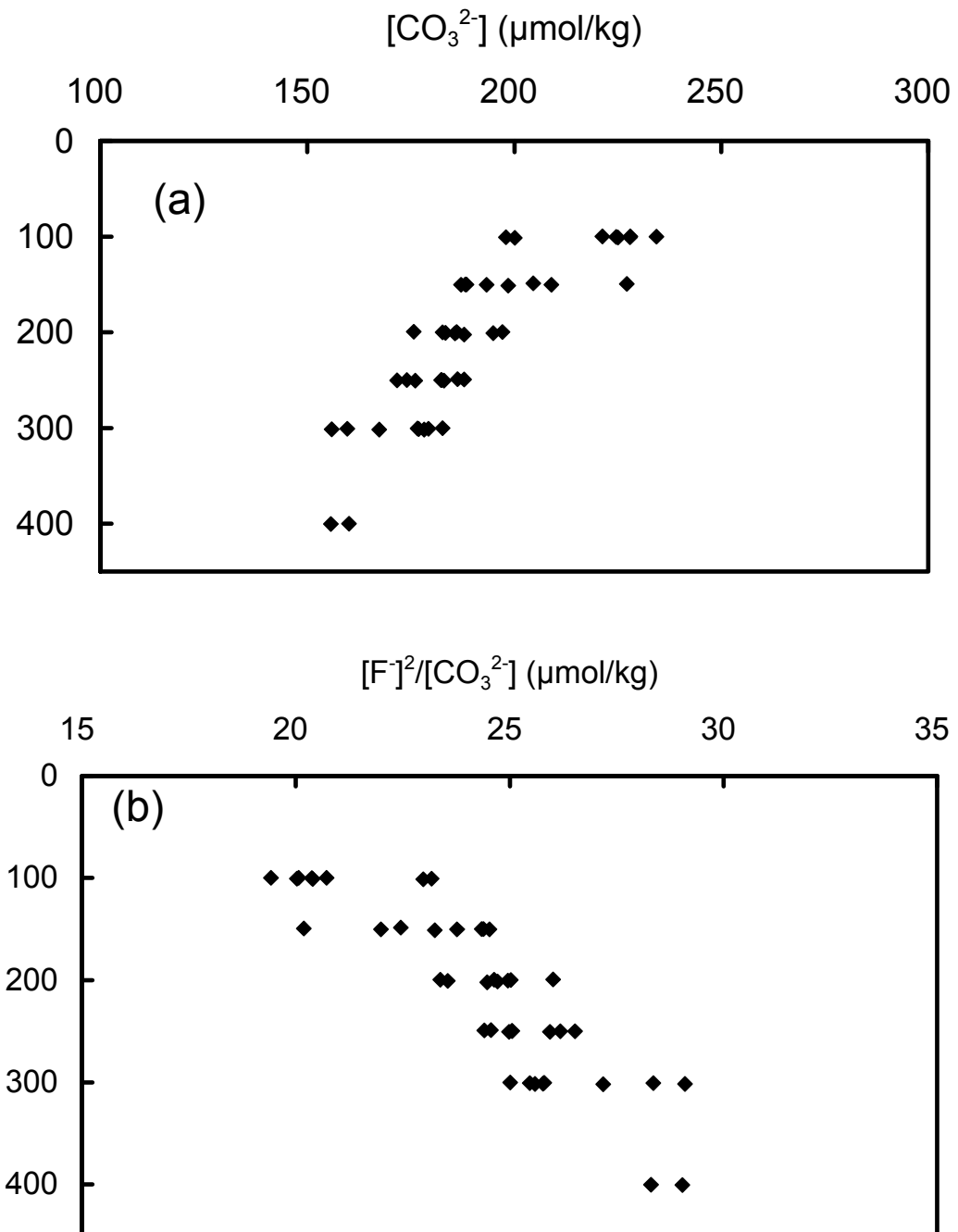


Fig. 3-3 (a) Relationship between water depth and seawater $[\text{CO}_3^{2-}]$ calculated from data shown in Table 3-2 observed by MR 05-05 leg 2. (b) Relationship between water depth and seawater $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ calculated from data shown in Table 3-2 observed by MR 05-05 leg 2.

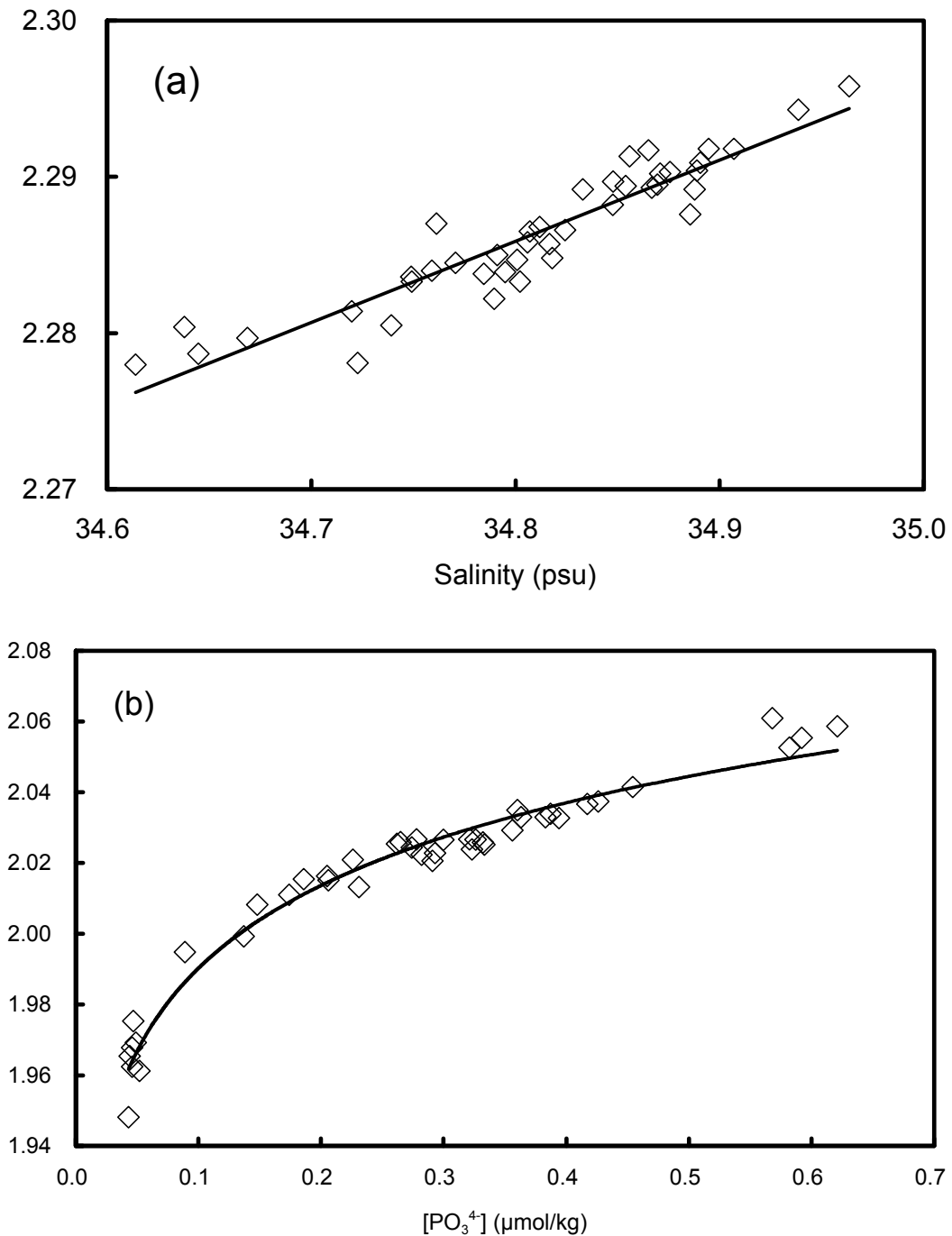


Fig. 3-4 (a) Relationship between total alkalinity (A_T) and salinity (S) observed by MR 05-05 leg 2. The regression curve is calculated as: $A_T = 0.0519 S + 0.478$ ($r^2 = 0.872$). (b) Relationship between total dissolved inorganic carbonate (DIC) and $[PO_4^{3-}]$ observed by MR 05-05 leg 2. The regression curve is calculated as: $DIC = 0.0337 \ln ([PO_4^{3-}]) + 2.07$ ($r^2 = 0.967$).

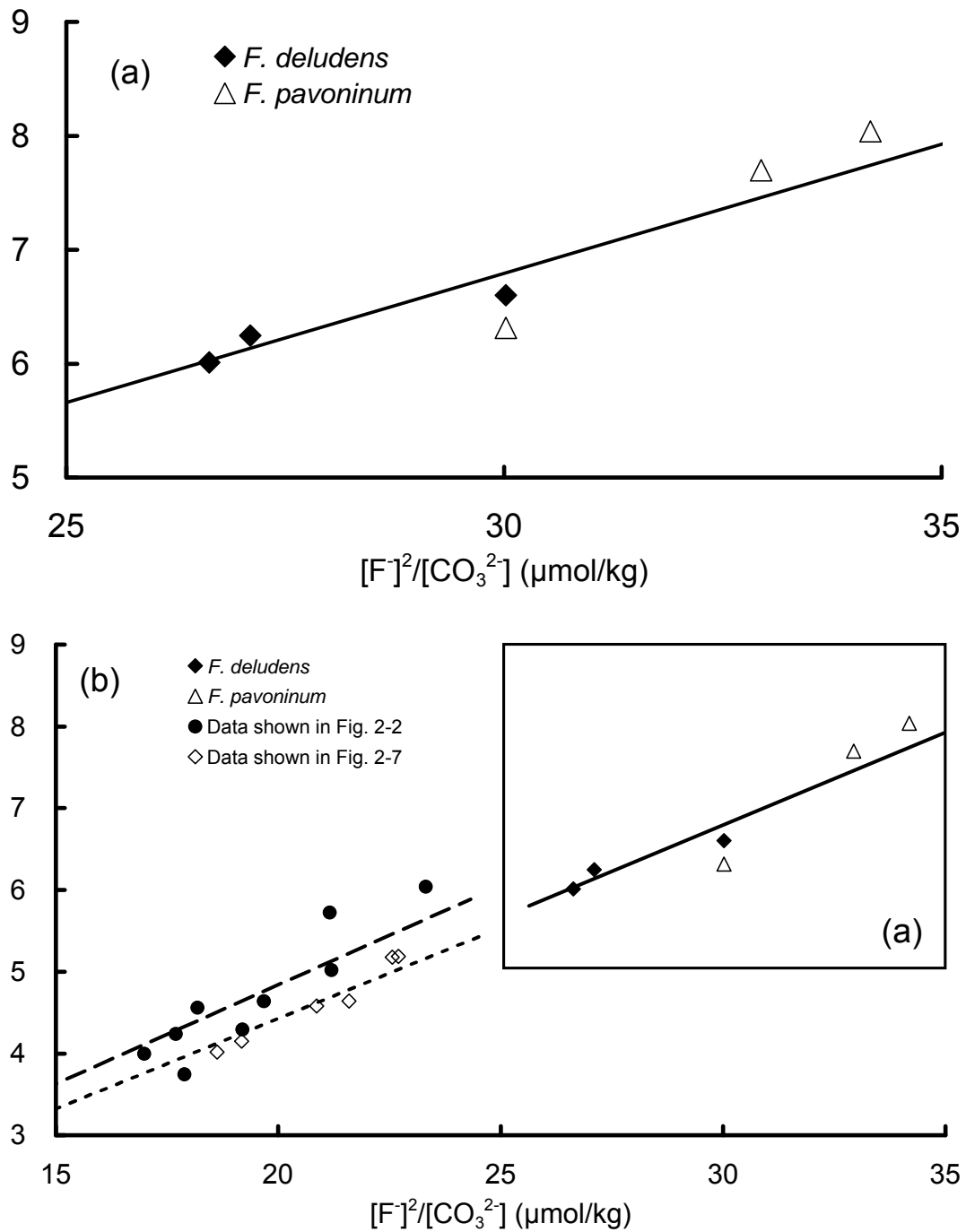


Fig. 3-5 (a) Relationship between F/Ca in *Flabellum* corals and calculated $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$. The regression curve is calculated as: $F/Ca = 0.226 [F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ ($R^2 = 879$). (b) Comparison between F/Ca in corals and seawater $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ obtained from *Flabellum* corals and symbiotic corals (Fig. 2-2 (closed circle) and Fig. 2-7 (open diamond)).

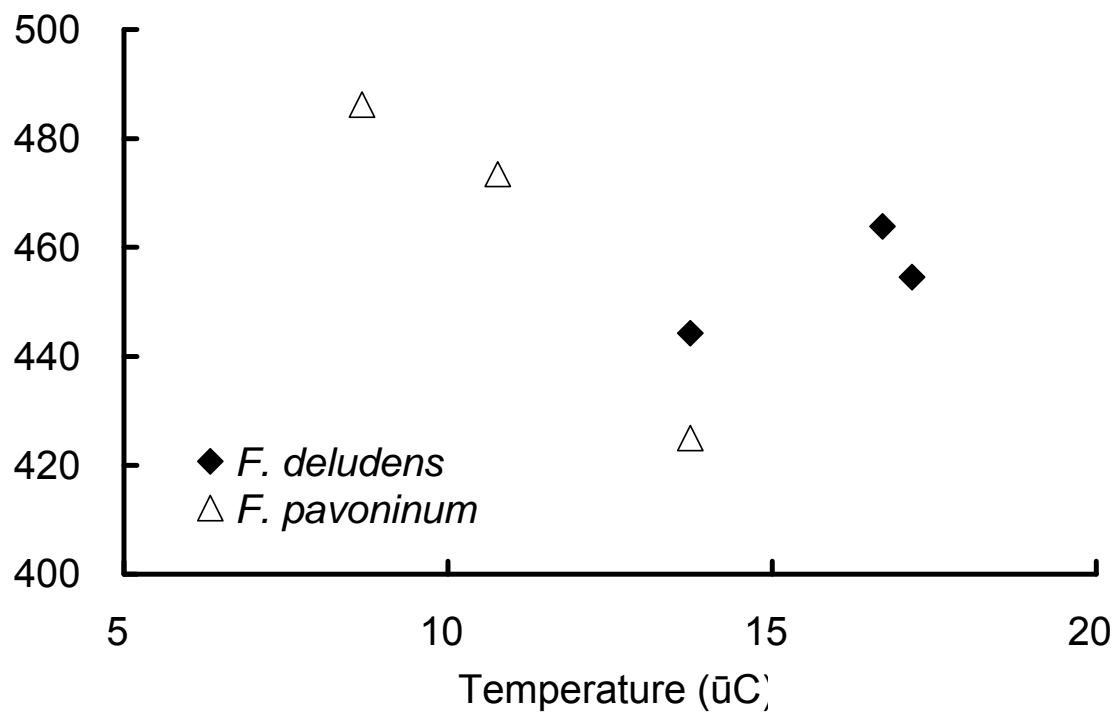


Fig. 3-6 Relationship between calculated K'_F and seawater temperature.

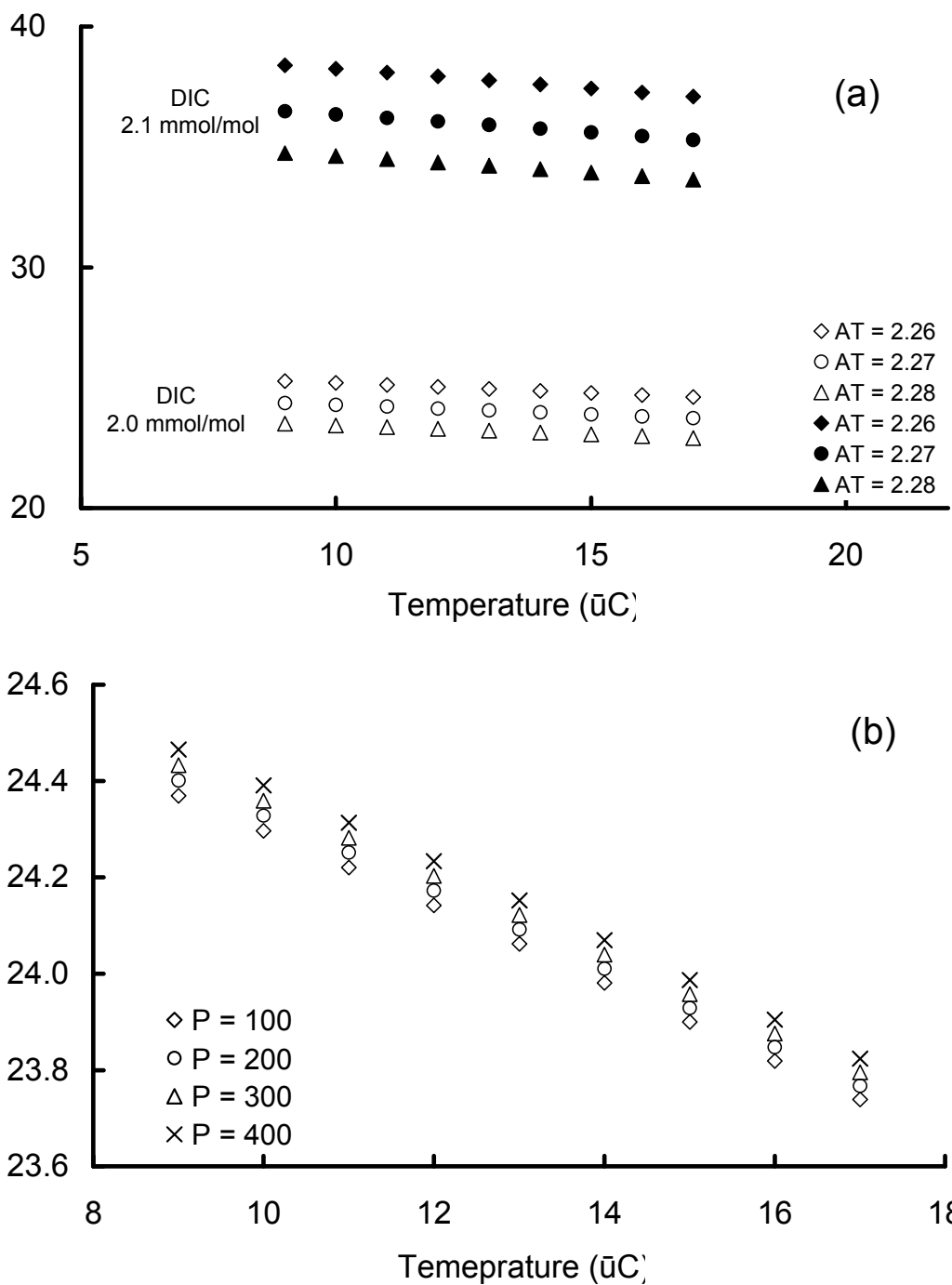


Fig. 3-7 (a) Relationship between seawater temperature and seawater $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ at constant value of salinity (34.5 psu) and water pressure (100 dbar) and two DIC values (2.0, 2.1 mmol/kg) and three A_T values (2.26-2.28 mmol/mol). (b) Relationship between seawater temperature and seawater $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ at constant value of salinity (34.5 psu), A_T (2.27 mmol/kg) and DIC (2.0 mmol/kg) and four pressure (100-400 dbar).

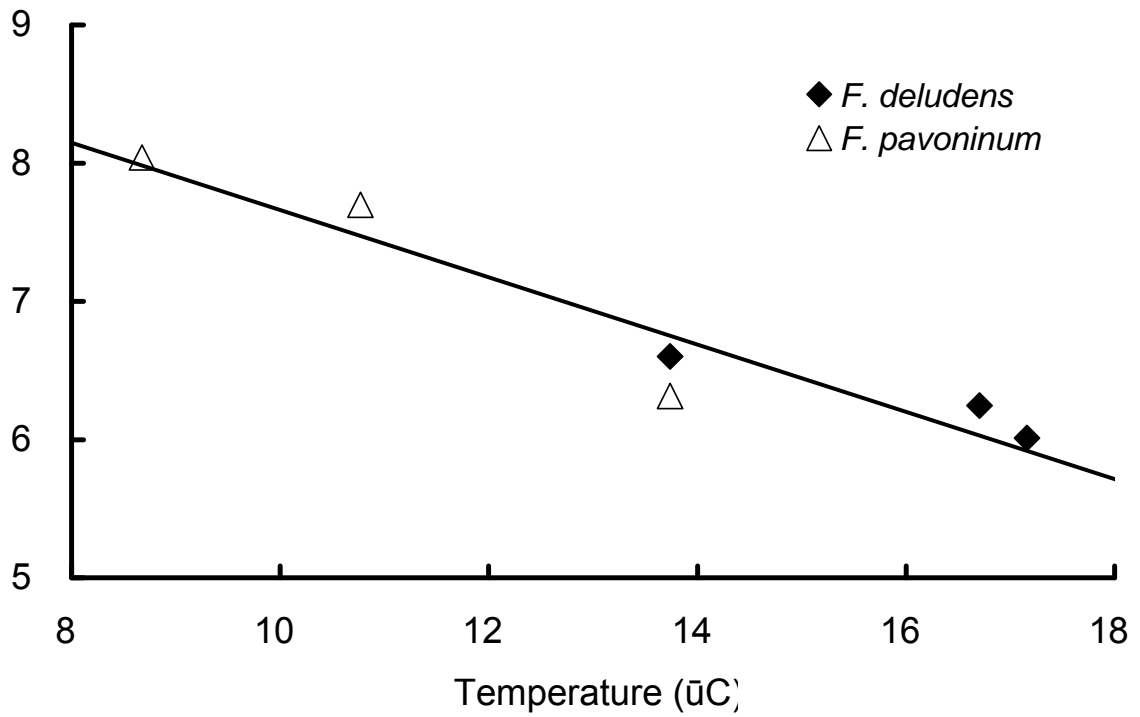


Fig. 3-8 Relationship between F/Ca content in non-symbiotic coral and seawater temperature (T) in Tosa Bay. The regression line is calculated as $F/Ca = -0.243 T + 10.1$ ($r^2 = 0.909$).

第4章 造礁サンゴ骨格中のホウ素含量を規定する環境因子

4.1 はじめに

有孔虫が形成する方解石の殻にはホウ素が共沈する。有孔虫骨格中のホウ素とカルシウムとのモル比 (B/Ca) を測定し、骨格中の B/Ca と海水の水質 (pH、重炭酸イオン濃度、炭酸イオン濃度、温度) との相関が報告された (Yu et al., 2007; Yu and Elderfield, 2007; Foster, 2008; Yu et al., 2010)。Yu et al. (2007) は化石有孔虫の B/Ca と Mg/Ca を組み合わせて計算した過去の海水の $p\text{CO}_2$ と南極のヴォストーク基地の氷床コアに記録された過去の大気中 PCO_2 を比較し、過去の大気-海洋間の CO_2 フラックスを復元する試みを行った。Yu and Elderfield (2007) は化石有孔虫の殻の B/Ca が $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]$ (海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ と方解石に対して飽和状態にある海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ の差) と相関を持つことを示し、この相関を利用して過去の海水中の $[\text{CO}_3^{2-}]$ を推定した。また、pH と相関を持つ有孔虫のホウ素同位体比 ($\delta^{11}\text{B}$) と B/Ca を測定し、 $\delta^{11}\text{B}$ -pH と B/Ca- $[\text{CO}_3^{2-}]$ の相関を利用して海水中の pH と $[\text{CO}_3^{2-}]$ を推定する試みも行われた (Foster, 2008; Yu et al., 2010)。

サンゴが形成するアラレ石骨格中にもホウ素が共沈する。レーザー技術に応用した炭酸塩中のホウ素定量法が開発され、サンゴ骨格中の B/Ca が活発に測定されるようになった (Hart and Cohen, 1996; Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999; Fallon et al., 2003)。Hart and Cohen (1996) は南アフリカから採取したサンゴ骨格中の Sr/Ca と B/Ca が相関を持ち、ともに季節変動を示すことを報告した。LA-ICP-MS を使ったサンゴ骨格中の B/Ca 比の測定から、サンゴ骨格中の B/Ca が海水温と負の相関を持つことが報告された (Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999; Fallon et al., 2003)。しかし、これらのサンゴ骨格中の B/Ca を測定した研究では B/Ca が海水温と相関を持つ原因は明らかにされていない。

炭酸カルシウムへのホウ素の取り込みの過程が研究されてきた。Ichikuni and Kikuchi (1972) は石灰華のホウ素含量と石灰華が形成された溶液中のホウ素濃度を測定した。分析結果から $\text{B}(\text{OH})_3$ と CO_3^{2-} の水素結合および CaCO_3 表面への $\text{B}(\text{OH})_4^-$ の吸着によって、ホウ素が石灰華に共沈するモデルを提唱した (Ichikuni and Kikuchi, 1972)。一方、Hemming and Hanson (1992) は海水からサンゴ骨格中へのホウ素の共沈として次の反応を仮定した：



ここで、(s)と(aq)は固体と溶存態を表す。この反応の見かけの平衡定数 (K'_B)

は次式で与えられる：

$$K'_B = \frac{[\text{Ca}(\text{HBO}_3)][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CaCO}_3][\text{B}(\text{OH})_4]} \quad (4-2)$$

この式をサンゴ骨格中のホウ素とカルシウムのモル比を表す次式に変形できる：

$$\left(\frac{[\text{Ca}(\text{HBO}_3)]}{[\text{CaCO}_3]} \right)_{\text{Coral}} = K'_B \left(\frac{[\text{B}(\text{OH})_4]}{[\text{HCO}_3^-]} \right)_{\text{Seawater}} \quad (4-3)$$

ここで Coral と Seawater はサンゴ骨格と海水を表す。この式の左辺、 $[\text{Ca}(\text{HBO}_3)]/[\text{CaCO}_3]$ はサンゴ骨格中のホウ素とカルシウムのモル比 (B/Ca) を表わす。4-3 式からサンゴ骨格中の B/Ca は、 K'_B と海水中のホウ酸イオンと重炭酸イオンの濃度比 ($[\text{B}(\text{OH})_4]/[\text{HCO}_3^-]$) の積と等しいことを示し、サンゴ骨格中のホウ素含量は海水中の重炭酸イオン濃度を反映すると予想される。本研究では、世界の9つの地域のサンゴ礁 (6°N - 35°N) から採取したサンゴ骨格中の B/Ca 比を即発ガンマ線分析 (PGA) 法で分析し、B/Ca を規定する因子を特定する。

4.2 方法

4.2.1 サンゴ骨格試料と分析方法

サンゴ試料は、ヘロン島 (グレートバリアリーフ、23°03' S、151°54' E)、レディーエリオット島 (グレートバリアリーフ、24°00' S、152.50' E)、ポナペ島 (ミクロネシア、6° 50' N、158° 15' E)、カンカオ島 (タイ、13° 09' N、100° 48' E)、セブ島 (フィリピン、15° 00' N、124° 00' E)、水釜 (沖縄県、26° 15' N、127° 45' E)、ルカン礁 (沖縄県、26° 6' N、127° 32' E)、土佐湾 (高知県、33° 30' N、133° 45' E)、堺港 (和歌山県、33° 43' N、135° 18' E)、館山湾 (千葉県、35° 00' N、139° 50' E) から採取した。サンゴ骨格表面の有機物を除去した後、厚さ~1cm の骨格片を切り出し、超音波洗浄し、乾燥させた (50 °C、~7h)。洗浄と乾燥にはホウ素を含まない石英ビーカーを使った。乾燥後、骨格表面のおよそ 1 cm の範囲をステンレス製の乳棒で叩き、~5 mm 程度の小片に砕いた。この骨格小片を超音波洗浄し、乾燥した (50 °C、~7h)。

ホウ素の標準試料として、ホウ酸水溶液 (2000 mg/L as B) を作成した。1.5 x 1.5 cm に切り取ったろ紙 (TOYO 社製、5A) の中央付近に、標準水溶液~10 μ L (~20 μ g B) を \square 滴下し、~40 $^{\circ}$ C で~10 分乾燥した。ナトリウムの標準試料として、炭酸ナトリウム (~40 - 50 mg) を用意した。また、カルシウムの標準試料として独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センターが作成したサンゴ骨格の標準試料 JCp-1 (150 -200 mg) をペレット状 (ϕ ~1 cm) に圧縮した。

準備したサンゴ骨格試料 (50 - 80 mg) と標準試料をそれぞれテフロンシート (1.5 x 1.5 cm) で封入した。日本原子力研究開発機構 (JAEA) の JRR-3 に設置された Prompt Gamma-ray Analysis (PGA) 装置を使って、熱中性子を試料に照射して即発ガンマ線を測定した。試料の重量によって測定時間を~500 - 40000 秒に調整した。 ^{10}B から得られるピーク (478 keV) を使い、標準試料のピーク面積と試料のピーク面積を比較し、サンゴ骨格試料中のホウ素の定量を行った。 ^{10}B のピークの一部は ^{23}Na のピーク (472 keV) と重なる。そのため、炭酸ナトリウムの測定で得られた ^{23}Na のピークと中性子放射化分析 (NAA) 法 (後述) で定量した試料の Na 含量を使い、試料中の ^{23}Na ピークの面積を計算した。 ^{10}B ピークの面積から、計算した ^{23}Na ピーク面積を引くことで、ホウ素含量の補正を行った。また、JCp-1 (Ca = 38.24%; Okai, 2003) を標準試料として使い、試料中のカルシウムを定量した。定量分析の結果からホウ素とカルシウムのモル比、B/Ca (mmol/mol) を計算した。JCp-1 の反復測定 (n = 41) から、B/Ca の再現性 (RSD(1 σ)) は 4.67% と計算された。

PGA 法での B ピーク面積を補正するために必要なサンゴ骨格中の Na 含量を放射化分析 (NAA) 法で決定した。サンゴ骨格試料 10-100 mg を高純度ポリエチレンで二重に封入し、高純度ポリエチレン製照射用カプセル (内径~10 mm、高さ~20 mm) に入れた。また、ナトリウムの標準物質として、サンゴ標準物質 JCp-1 (~50 - 60 mg) も同様にカプセルに封入した。日本原子力研究開発機構の 3 号炉に設置された PN-3 気送管で 15 秒照射、30-130 分の冷却時間をおき、カプセルを開封しないで、ガンマ線スペクトロメーターを用いて 15 秒間測定を行い、Na (^{23}Na ; 1368.4, 2753.6 keV) を検出した。冷却時間でピーク面積を補正し、標準物質 (JCp-1) の Na ピークと試料の Na ピークを比較して、試料中の Na 含量を決定した。

4.2.2 サンゴ礁海水の水質データ

ポナペ、カンカオ、セブ、石垣 (JCp-1)、水釜、ルカン礁、土佐、堺、館山の海水の水質データ (S、 A_T 、SST、 $p\text{CO}_2$) は Table 2-2 に示したデータと同じ

データを利用した。ヘロン島、レディーエリオット島の海水温は NOAA から、塩分は文献値 (Alibert et al. 2003) を引用した。

これらの水質データ (S 、 A_T 、 SST 、 pCO_2) から、炭酸の平衡系 (Morse and Mackenzie, 1990) を使って、海水中の重炭酸イオン濃度 ($[HCO_3^-]$) を計算した。これらの海水中の炭酸平衡モデルの計算は、計算ソフト CO2-SYS (Lewis and Wallace, 1998) を使って行った。海水中のホウ酸イオン濃度は全アルカリ度 (A_T) と炭酸アルカリ度 (A_C) の差として、次の式から計算した： $[B(OH)_4^-]$ ($\mu\text{mol/kg}$)
 $= A_T - A_C$ 。

4.3 結果と考察

4.3.1 サンゴ骨格中のホウ素含量

PGA 法で定量したサンゴ骨格中のホウ素とカルシウムの含量、 B/Ca (mmol/mol) を Table 4-1 に示す。 Ca 含量は $38.5 \pm 1.2\%$ とほぼ一定だったが、 B 含量は $39.7 - 76.8 \mu\text{g/g}$ の変動を示した。 B/Ca は $0.378 - 0.777 \text{ mmol/mol}$ の範囲をとった。採取地ごとに B/Ca の平均値と標準偏差 (1σ) を計算し、Table 4-2 に示す。 B/Ca 比の平均値は 0.697 mmol/mol (館山、 $n = 5$) から 0.437 mmol/mol (カンカオ、 $n = 7$) の範囲を示す (Table 3-2)。

4.3.2 サンゴ骨格中のホウ素含量と海水中の重炭酸イオン濃度の関係

海水中のホウ酸イオンのサンゴ骨格中への共沈は、共沈反応 (4-1 式) で起きることを仮定し、サンゴ骨格中の B/Ca を規定する因子について考察する。イオン交換反応を仮定して得られる 4-3 式は、サンゴ骨格中の B/Ca は見かけの平衡定数 K'_B と海水中のホウ酸イオンと重炭酸イオンの濃度比 $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の積で表されることを示す。そのため、4-3 式で K'_B が一定と仮定すると、 B/Ca と $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の間には傾きが K'_B の正比例が予想される。そこで、サンゴ骨格中の B/Ca と海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ を明らかにするため、各採取地の海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ を水質データ (塩分、海水温、アルカリ度、 pCO_2) から計算した。海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ は、海水と大気の間で二酸化炭素が平衡状態にあると仮定し、海水の炭酸塩の平衡に基づいて計算した (Morse and Mackenzie, 1990)。 $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の計算には NOAA で観測された SST データ、塩分から推定した A_T 、大気中 CO_2 濃度から推定した pCO_2 を使った。この方法による $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の計算値の誤差を確認するため、 SST 、 A_T 、 pCO_2 の推定値に伴う $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の誤差範囲を計算する。第 2 章で記述した $[F^-]^2/[CO_3^{2-}]$ の誤差の計算と同様に、 SST 、 A_T 、 pCO_2 の誤差をそれ

ぞれ ± 0.2 °C、 $2.30 (+0.05/-0.02)$ mmol/kg、 $360 (+18/-36)$ μ atm と考え、これらの誤差に伴う $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の誤差を計算する。

温度以外のパラメータは一定 ($A_T = 2.3$ mmol/kg、 $p\text{CO}_2 = 360$ μ atm) とし、温度の誤差を ± 0.2 °C と仮定し、温度 18-30 °C の範囲で 1 °C ごとに $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ を計算する。計算の結果、 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の誤差は ± 0.4 mmol/mol と計算される。 $A_T = 2.30 (+0.05/-0.02)$ mmol/kg の誤差範囲で、 A_T 以外のパラメータは一定 ($p\text{CO}_2 = 360$ ppm、 $T = 25$ °C、 $S = 35$ psu) とし、 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ を計算すると、 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-] = 55.6 (-0.2/+0.1)$ mmol/mol となる。 A_T 推定値の誤差 ($2.30 (+0.05/-0.02)$ mmol/kg) による $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の誤差は ± 0.2 mmol/mol と見積もられる。 $p\text{CO}_2$ の値 $360 (+18/-36)$ μ atm と一定のパラメータ ($A_T = 2.3$ mmol/kg、 $T = 25$ °C、 $S = 35$ psu) を使って海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ を計算すると、 $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-] = 55.6 (-2.17/+4.94)$ mmol/mol となる。

SST、 A_T 、 $p\text{CO}_2$ の推定値の誤差に伴う $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の変動はそれぞれ、 ≤ 0.4 、 ± 0.2 、 ± 5.0 mmol/mol と計算された。これらの計算から、Table 4-2 に示した $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ は十分な正確さを持ち、B/Ca と $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ との関係の考察に用いることができると考えられる。

Table 4-2 に各採取地の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の計算値を示す。表層海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ は 46.5 - 67.3 mmol/mol の範囲をとると計算される (Table 4-2)。海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の計算値とサンゴ骨格中の B/Ca 比の関係を Fig. 4-1 に示す。海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ とサンゴ骨格中の B/Ca には負の相関が見られる。Fig. 4-1 のプロットの回帰線は次式で示される： $\text{B/Ca} = -0.00970 [\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-] + 1.10$ ($r^2 = 0.685$)。ホウ素の共沈反応 (4-1 式) の見かけの平衡定数、 K'_B が一定であると仮定すると、サンゴ骨格中の B/Ca と海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の関係は、傾きが K'_B の原点を通る直線で表すことができる (4-3 式)。しかし、Fig. 4-1 に示すように B/Ca は $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ に正比例しない。そのため、 K'_B は一定ではない可能性が考えられる。 K'_B の変動について考察するため、Fig. 4-1 に $K'_B = 0.006 - 0.016$ を点線で示す。すべてのプロットは $K'_B = 0.006 - 0.016$ の範囲をとることから (Fig. 4-1)、サンゴ試料の K'_B は 0.006-0.016 の範囲で変動を示すと考えられる。 K'_B は温度、圧力、塩分の影響を受けるが、サンゴ試料は浅瀬から採取したので、圧力の影響は無視できるほど小さいと考えられる。また、採取地の塩分は 32.5-34.7 psu の狭い範囲をとることから (Table 4-2)、塩分の影響も小さいと考えられる。

K'_B と温度の関係について議論する。4-2 式を変形し、次式が得られる：

$$K'_B = \frac{\left(\frac{[\text{Ca}(\text{HBO}_3)]}{[\text{CaCO}_3]} \right)_{\text{Coral}}}{\left(\frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HCO}_3^-]} \right)_{\text{Seawater}}} \quad (4-4)$$

この式にサンゴ骨格の B/Ca と海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の値を代入し、 K'_B を計算する。 K'_B の計算値を Table 4-2 に示す。Fig. 4-2 に海水温と K'_B ($\times 10^3$) の関係を示す。海水温の上昇に伴い K'_B が減少する傾向が認められる (Fig. 4-2)。海水温の上昇に伴い K'_B が線的に減少すると仮定すると、回帰線は次式で示される: $K'_B (\times 10^3) = -0.603 \text{ SST} + 24.6$ ($r^2 = 0.828$)。 K'_B の値が一定ではなく Fig. 4-2 に示すような温度依存性を持つため、サンゴ骨格中の B/Ca と海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ に正の相関ではなく負の相関が見られると考えられる (Fig. 4-1)。

4.3.3 サンゴ骨格中のホウ素含量と海水温の関係

K'_B だけでなく、海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ も温度の影響を受ける。海水温と $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ の関係を明らかにするため、海水中の炭酸平衡に基づき、18 - 30 °C の範囲で海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ を計算する。この計算では塩分、 $p\text{CO}_2$ はそれぞれ $S = 32.5, 34.5 \text{ psu}$ 、 $p\text{CO}_2 = 340 - 380 \text{ } \mu\text{atm}$ を使う。計算した海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ を Fig. 4-3 に示す。海水温の上昇とともに海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ が増加する傾向が認められる (Fig. 4-3)。海水温と $p\text{CO}_2$ が一定の場合、海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ に対する塩分 (32.5 - 34.5 psu) 影響は $< 0.6 \text{ } \mu\text{mol/kg}$ と見積もられる。海水温と塩分が一定の場合、 $p\text{CO}_2$ の増加 (340 - 380 μatm) に伴い海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ は $\sim 2.1 - 2.8 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ 減少する。大気-表層海水で CO_2 が平衡状態にあると仮定し表層海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ を計算した結果から (Fig. 4-3)、海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ は主に海水温の変動 (18 - 30 °C) によって規定され、 $p\text{CO}_2$ からわずかに影響を受けることがわかる。一方、海水中の $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ に対する塩分 (32.5 - 34.5 psu) の影響はほとんどないといえる。

Fig. 4-2、4-3 に示すように、サンゴ骨格中のホウ素含量を規定すると考えられる 2 つの因子 (K'_B と $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$) は、それぞれ温度と負の相関と正の相関を示す。サンゴ骨格中の B/Ca と海水温の関係を明らかにするため、Fig. 4-4 に海水温に対して B/Ca をプロットする。海水温の上昇とともにサンゴ骨格中

の B/Ca が減少する傾向が認められる (Fig. 4-4)。Fig. 4-4 のプロットの回帰線を実線で示す。この回帰線は次式で表される： $B/Ca \text{ (mmol/mol)} = -0.0169 T + 0.961$ ($r^2 = 0.665$)。比較のため、Sinclair et al. (1998) と Fallon et al. (1999) で報告された温度とサンゴ骨格中の B/Ca の回帰線を Fig. 4-4 に示す。これらの研究では、サンゴ骨格中の B/Ca 比は LA-ICP-MS を使って測定された (Sinclair et al. (1998); Fallon et al. (1999))。Fig. 4-4 に示した回帰線から、本研究と過去の研究例 (Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999) で得られた海水温とサンゴ骨格中の B/Ca の関係は、よく似た傾向を示すことがわかる。

4-3 式からサンゴ骨格中の B/Ca を規定する因子として K'_B と海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ が挙げられる。Fig. 4-2 に示したように K'_B は温度と負の相関を示すが、 $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ は温度と正の相関を示す (Fig. 4-3)。海水温が 19 °C (館山) から 29 °C (シンガポール) まで上昇する場合を考えると、 K'_B の計算値は 0.0150 から 0.00774 までおよそ 1/2 に減少する (Table 4-2、Fig. 4-2)。一方、19 °C から 29 °C まで海水温が上昇すると、海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ は 49.0 - 66.3 mmol/mol まで ~35% 増加する (Table 4-2、Fig. 4-3)。このように、同じ範囲の温度上昇 (19 - 29 °C) では K'_B の減少率 (~50%) の方が $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の増加率 (~35%) よりも大きい。そのため、 K'_B と $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の積は温度上昇に伴い減少する。そのため、B/Ca は温度上昇に伴い、減少する傾向を持つと考えられる (Fig. 3-4)。したがって、サンゴ骨格中の B/Ca は主に K'_B の温度依存性によってコントロールされると考えられる。

4.4 まとめ

12 カ所のサンゴ礁から採取したサンゴ骨格中のホウ素を定量し、イオン交換反応 (4-1 式) と大気-表層海水間で CO₂ 平衡状態にあることを仮定したモデルを使ってサンゴ骨格中のホウ素含量を規定する因子について調査した。調査の結果から次の結論が得られる。

(1) 海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ とサンゴ骨格中の B/Ca 比には負の相関が認められた。この負の相関から、イオン交換反応の見かけの平衡定数 K'_B が温度依存性を持つと示唆された。

(2) 海水温の上昇 (19 - 29 °C) に伴い、 K'_B ($\times 10^{-3}$) は減少するが (~15 - 7.7)、海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ は増加する傾向 (~49 - 66 mmol/mol) を示した。同じ範囲の温度上昇で、 K'_B の減少率 (~50%) の方が $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の増加率 (~35%) より大きいため、海水温の上昇に伴い、サンゴ骨格中の B/Ca は減少する傾向を示す。

サンゴ骨格中の B/Ca は海水中の $[B(OH_4)^-]/[HCO_3^-]$ と見かけの平衡定数 K'_B の両方から影響を受けるが、 K'_B の影響の方が海水中の $[B(OH_4)^-]/[HCO_3^-]$ の影響よりも大きいと考えられる。サンゴ骨格中の B/Ca に対する K'_B の影響を定量的に見積もることができれば、サンゴ骨格中の B/Ca を海水中の $[HCO_3^-]$ のプロキシとして利用できる可能性がある。

Table 4-1 Boron and calcium contents in coral skeletons.

Sample	Location	Genus	B ($\mu\text{g/g}$)	Ca (%)	B/Ca (mmol/mol)
00031412	Lady Eliot	-	57.2	38.3	0.554
00031413	Lady Eliot	-	57.4	39.0	0.545
00031414	Lady Eliot	-	53.0	36.3	0.541
00031512	Lady Eliot	-	54.3	37.6	0.535
00031513	Lady Eliot	-	55.3	38.5	0.532
00031514	Lady Eliot	-	57.8	38.8	0.552
000204-1	Heron	-	60.0	38.6	0.576
000204-2	Heron	-	56.4	38.7	0.540
00031701-1	Shingapore	-	50.9	38.5	0.490
00031701-2	Shingapore	-	56.1	40.7	0.511
00031701-3	Shingapore	-	58.9	39.1	0.558
00031702	Shingapore	-	46.4	38.0	0.453
88031201	Pohnpei	<i>Porites</i>	47.4	36.4	0.482
88031202	Pohnpei	<i>Porites</i>	47.2	39.4	0.444
880313	Pohnpei	<i>Porites</i>	47.5	39.6	0.445
Rob 97	Khang Khao	<i>Porites</i>	46.2	37.4	0.457
981101	Khang Khao	<i>Porites</i>	43.8	37.9	0.428
981102	Khang Khao	<i>Porites</i>	46.8	39.0	0.444
981103	Khang Khao	<i>Porites</i>	49.0	38.4	0.473
01031501	Khang Khao	<i>Porites</i>	39.7	39.0	0.378
01031502	Khang Khao	<i>Porites</i>	48.1	40.5	0.440
01031503	Khang Khao	<i>Porites</i>	45.5	38.3	0.440

Table 4-1 continued.

Sample	Location	Genus	B ($\mu\text{g/g}$)	Ca (%)	B/Ca (mmol/mol)
03040403	Cebu	<i>Pocillopora</i>	58.6	37.6	0.579
03040405	Cebu	<i>Porites</i>	47.8	37.8	0.468
03040404	Cebu	<i>Porites</i>	51.4	36.6	0.521
03040407	Cebu	<i>Porites</i>	45.0	36.9	0.452
03040409	Cebu	<i>Porites</i>	58.1	37.3	0.577
03040503-1	Cebu	<i>Porites</i>	58.5	37.6	0.577
03040501	Cebu	<i>Porites</i>	57.5	39.2	0.544
03040410	Cebu	<i>Porites</i>	54.3	40.4	0.498
03040406	Cebu	<i>Porites</i>	45.0	39.8	0.420
JCp-1	Ishigaki	<i>Porites</i>	47.3	38.5	0.455
00081215	Mizugama	<i>Porites</i>	55.8	37.1	0.558
00081103	Mizugama	<i>Porites</i>	56.1	37.0	0.562
00081208	Mizugama	<i>Porites</i>	58.8	36.3	0.599
00081209	Mizugama	<i>Porites</i>	55.8	35.8	0.578
00070502	Mizugama	<i>Porites</i>	52.3	36.6	0.530
00071901	Mizugama	<i>Porites</i>	54.0	37.2	0.538
00071902	Mizugama	<i>Porites</i>	56.4	37.0	0.565
00071903	Mizugama	<i>Porites</i>	55.0	38.7	0.526
00071904	Mizugama	<i>Porites</i>	56.4	37.3	0.560
00070401	Mizugama	<i>Porites</i>	55.9	36.9	0.561
00070402	Mizugama	<i>Porites</i>	56.9	37.8	0.558
03073101	Rukan-sho	<i>Porites</i>	59.5	39.2	0.563
03073102	Rukan-sho	<i>Porites</i>	70.6	38.3	0.684
03073103	Rukan-sho	<i>Acropora</i>	57.0	37.4	0.565
03073105	Rukan-sho	<i>Porites</i>	63.7	39.4	0.599
03073106	Rukan-sho	<i>Pocillopora</i>	64.8	39.3	0.612
87080801	Rukan-sho	-	56.4	37.4	0.559

Table 4-1 continued.

Sample	Location	Genus	B ($\mu\text{g/g}$)	Ca (%)	B/Ca (mmol/mol)
010616-1	Tosa	Porites	57.2	39.7	0.535
010627-2	Tosa	Porites	58.2	38.9	0.556
010627-3	Tosa	<i>Porites</i>	55.8	39.6	0.522
010628-4	Tosa	<i>Porites</i>	61.8	39.8	0.576
011204-1	Tosa	<i>Porites</i>	57.8	38.8	0.552
011204-2	Tosa	<i>Porites</i>	54.8	40.9	0.497
011204-3	Tosa	<i>Porites</i>	62.8	39.8	0.585
011204-4	Tosa	<i>Porites</i>	61.2	40.4	0.562
011204-5	Tosa	<i>Porites</i>	64.3	39.6	0.602
020427-1	Tosa	<i>Porites</i>	58.7	39.2	0.556
020427-2	Tosa	<i>Porites</i>	66.3	41.0	0.600
020713-1	Tosa	<i>Porites</i>	47.8	39.1	0.454
020713-3	Tosa	<i>Porites</i>	56.9	39.0	0.541
020827-1	Tosa	<i>Porites</i>	60.9	39.3	0.574
020827-2	Tosa	<i>Porites</i>	60.2	38.6	0.577
020827-3	Tosa	<i>Porites</i>	57.0	40.4	0.524
020827-4	Tosa	<i>Porites</i>	64.7	37.8	0.634
020827-5	Tosa	<i>Porites</i>	57.0	41.4	0.511
021206-1	Tosa	<i>Porites</i>	57.9	40.9	0.525
021206-2	Tosa	<i>Porites</i>	62.6	38.6	0.601

Table 4-1 continued.

Sample	Location	Genus	B ($\mu\text{g/g}$)	Ca (%)	B/Ca (mmol/mol)
83021621	Sakai	<i>Acropora</i>	45.0	38.6	0.432
83021622	Sakai	<i>Porites</i>	43.9	39.8	0.409
83021623	Sakai	<i>Acropora</i>	57.6	38.1	0.560
83021624	Sakai	<i>Acropora</i>	53.6	39.8	0.500
83021625	Sakai	<i>Acropora</i>	50.2	38.9	0.478
83021626	Sakai	<i>Acropora</i>	65.7	36.8	0.662
83021628	Sakai	<i>Acropora</i>	71.1	38.1	0.692
83021629	Sakai	<i>Acropora</i>	73.8	38.2	0.716
83021630	Sakai	<i>Acropora</i>	76.8	36.7	0.777
83021632	Sakai	<i>Acropora</i>	65.1	39.6	0.610
06111301	Tateyama	<i>Acropora</i>	72.9	39.3	0.688
06111302	Tateyama	<i>Acropora</i>	74.6	38.7	0.715
06111702	Tateyama	<i>Acropora</i>	70.1	37.9	0.686
06111703	Tateyama	<i>Acropora</i>	71.9	37.2	0.716
06111704	Tateyama	<i>Acropora</i>	71.8	39.4	0.675

Table 4-2 Sampling location, number of samples, average value of B/Ca in coral aragonite, salinity, total alkalinity (A_T), sea surface temperature, estimated pCO_2 and calculated $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ and K'_B .

Location	Number of samples	B/Ca (mmol/mol)	Salinity (psu)	Total alkalinity ^{*1} (mmol/kg)	Temperature ^{*2} from NOAA (°C)	pCO_2 ^{*3} (μatm)	$[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ ^{*4} (mmol/mol)	K'_B ($\times 10^3$)
Lady Elliot	6	0.543±0.008	34.5	2.27	24.4	370	56.5	9.61
Heron	2	0.558±0.018	34.5	2.27	24.7	370	57.0	9.78
Singapore	4	0.503±0.038	34.5	2.27	29.0	370	64.9	7.74
Pohnpei	3	0.457±0.018	34.5	2.27	28.7	350	67.3	6.79
Khang Khao	7	0.437±0.028	32.5	2.10	28.4	360	61.0	7.17
Cebu	9	0.515±0.056	34.5	2.27	28.3	370	63.6	8.10
Ishigaki (JCp-1)	1	0.478±0.148	34.5	2.27	26.5	360	61.5	7.40
Mizugama	15	0.558±0.020	34.5	2.27	25.0	370	57.5	9.70
Rukan-sho	6	0.597±0.044	34.7	2.27	25.1	380	56.9	10.5
Tosa	20	0.554±0.041	33.8	2.22	21.5	370	50.4	11.0
Sakai	10	0.584±0.121	34.5	2.27	19.6	340	52.3	11.2
Tateyama	5	0.697±0.017	34.3	2.25	19.0	380	46.5	15.0

*1: Total alkalinity is estimated to be proportional to salinity as follows $A_T = 0.0657 S$.

*2: Average temperature of sea surface water during the last one year before collecting the sample.

The data are calculated from temperature data provided by NOAA (<http://www.noaa.gov/wx.html>).

*3: pCO_2 is estimated from sampling year and data of Keeling et al. (2010)

*4: $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ is calculated from hydrographic data (temperature, salinity, A_T , pCO_2) as described in the text.

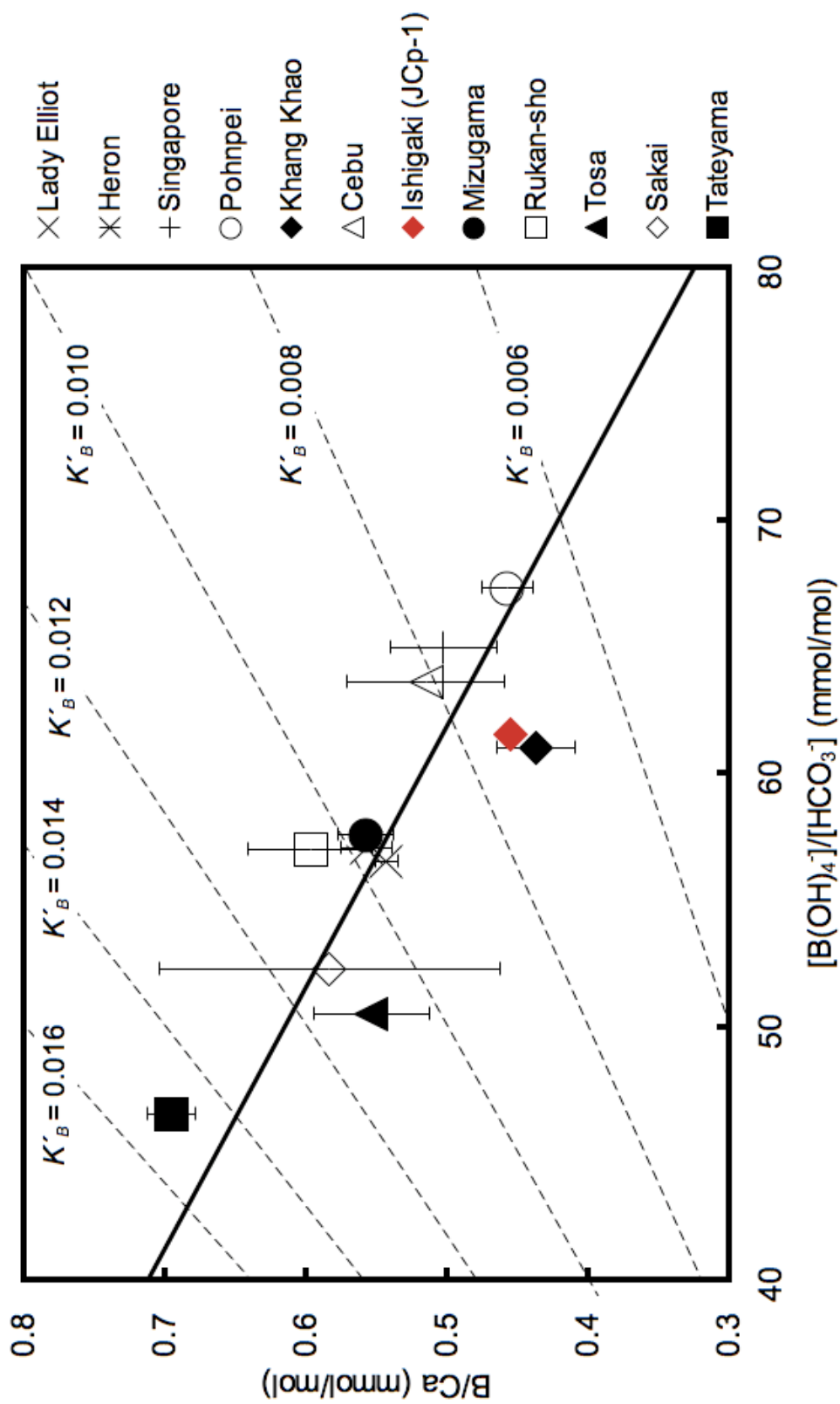


Fig. 4-1 Relationship between B/Ca in coral and calculated $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ (aq). The regression curve (solid line) is calculated as: $B/Ca = -0.00970 [B(OH)_4^-]/[HCO_3^-] + 1.10$ ($r^2 = 0.685$). Dashed lines represent K'_B values (0.006-0.016).

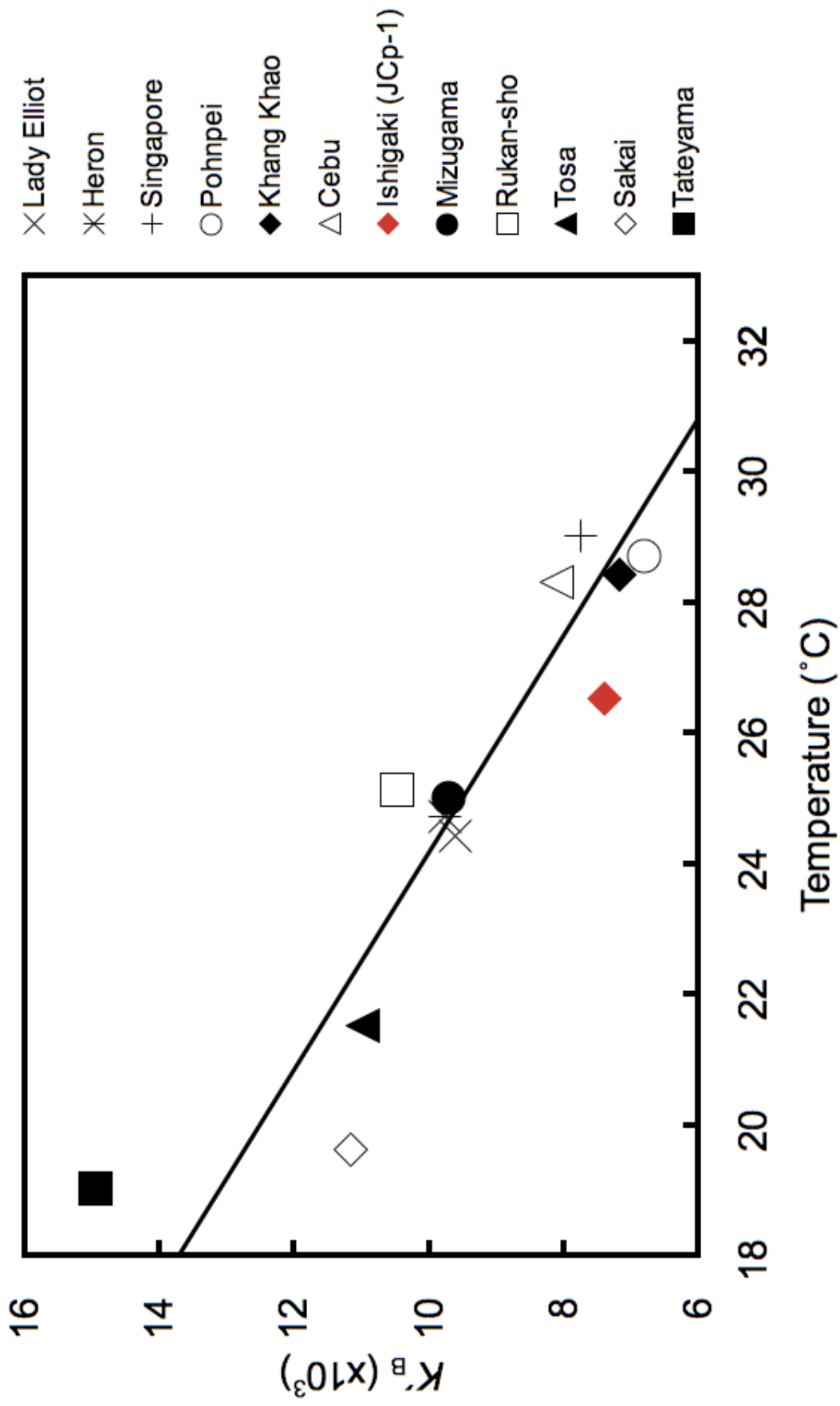


Fig. 4-2 Relationship between calculated K'_B and SST. The regression line is calculated as: $K'_B (x10^3) = -0.603 SST +$

24.6

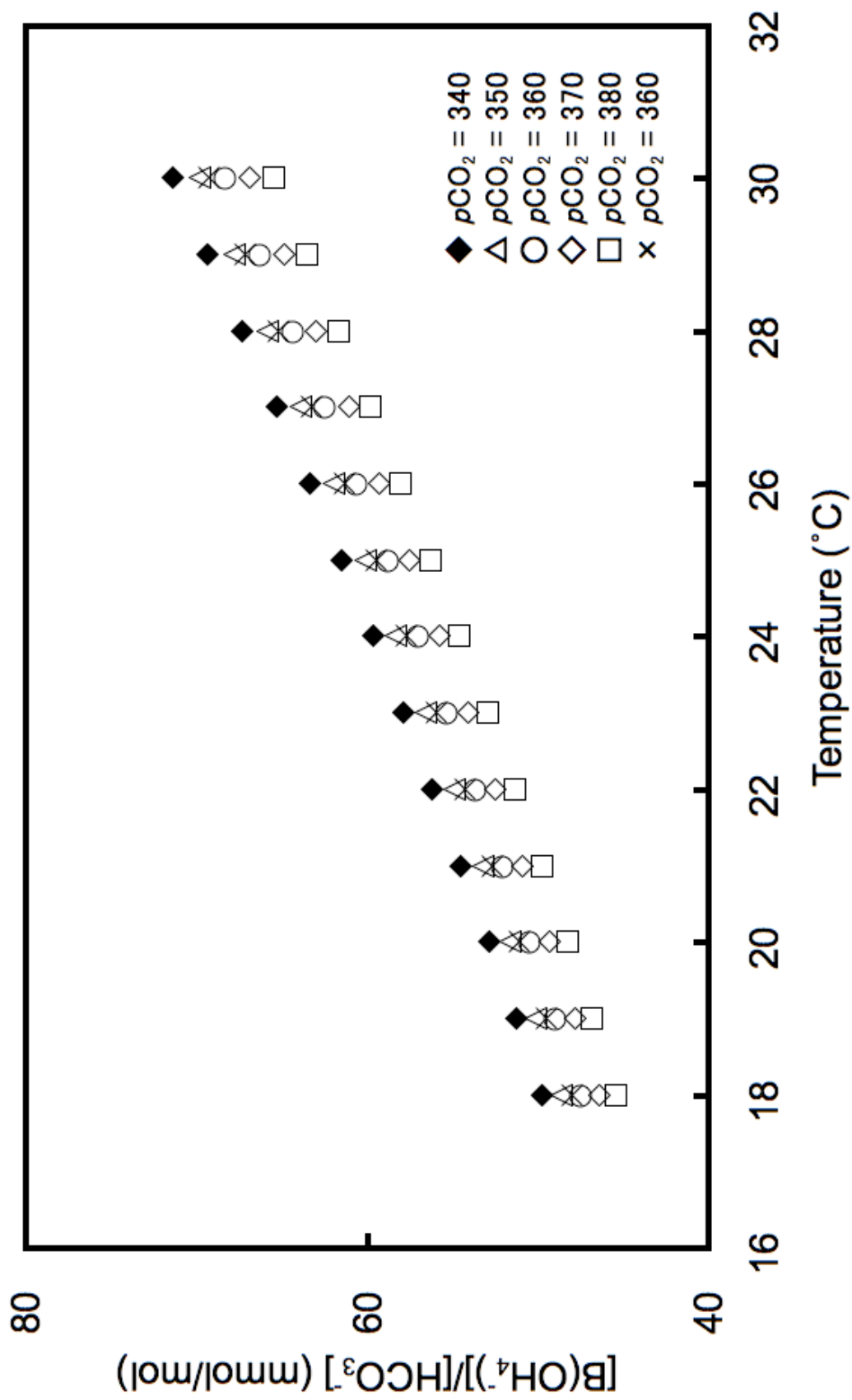


Fig. 4-3 Relationship between calculated $[\text{B}(\text{OH})_4^-]/[\text{HCO}_3^-]$ and temperature at the salinity (34.5 psu) and five $p\text{CO}_2$ concentration (340-380 μatm). \times plot is calculated at the salinity (32.5 psu) and $p\text{CO}_2$ (360 μatm).

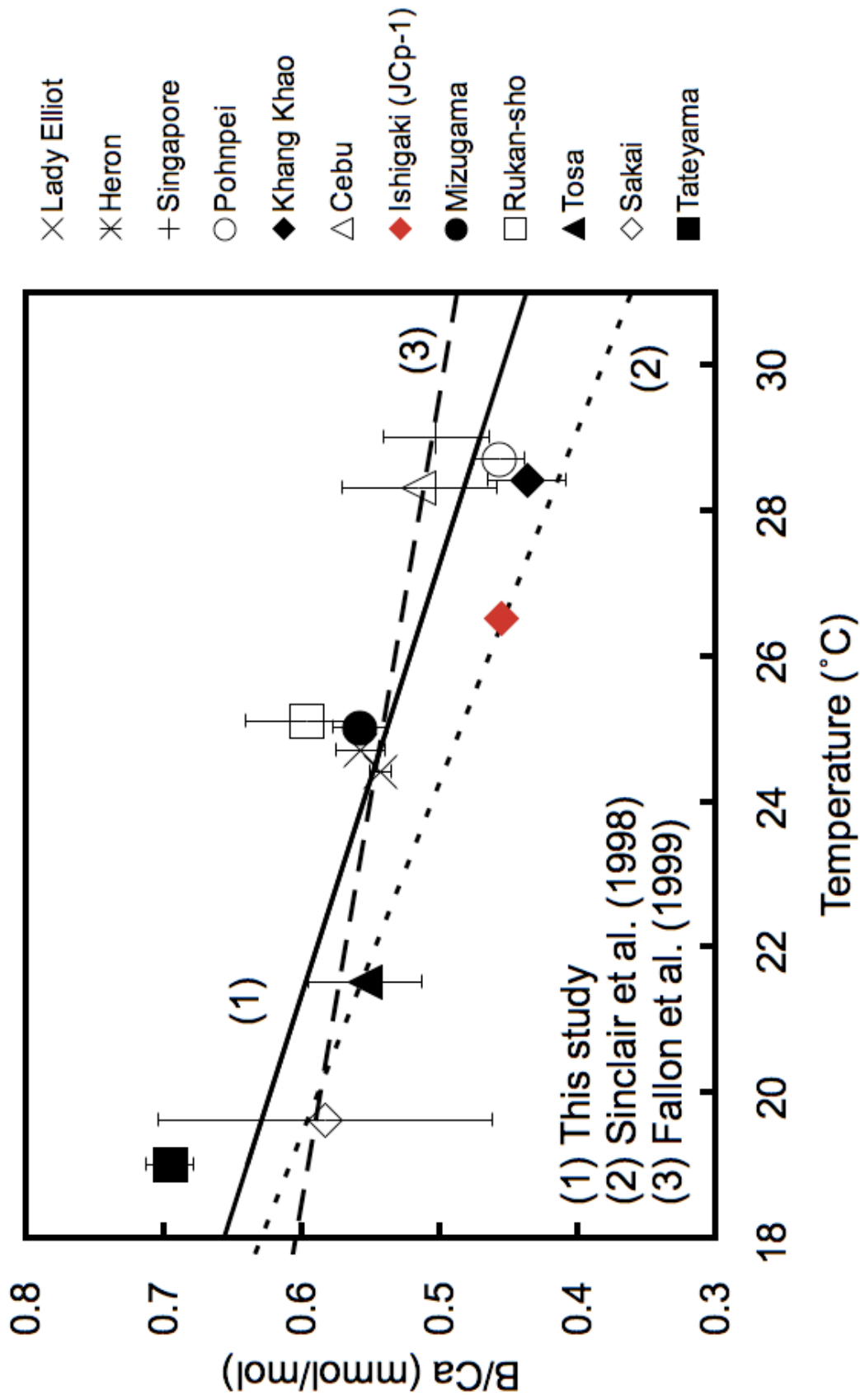


Fig. 4-4 Relationship between B/Ca in coral and SST. The regression curve is calculated as: $B/Ca \text{ (mmol/mol)} = -0.0169 T + 0.961$ ($r^2 = 0.665$). Also shown are two other published B/Ca-SST calibrations (Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999).

第5章 LA-ICP-MS法によるタイ湾サンゴ骨格中の重金属の定量：タイ湾への重金属の流出のモニタリング

5.1 はじめに

鉛やカドミウム、水銀などの金属は工業製品・顔料などに使用され有用だが、有毒性を持つ。日本ではカドミウム、水銀による水質汚染が、イタイタイ病、水俣病の原因となった。このような公害を防止するためには、人間活動によって環境中に放出される重金属の量の監視が重要であり、大気中粉じん、環境水（河川水・海水）、土壌などの環境試料中の重金属を定量し、環境への人為的な重金属の流出を評価する研究が行われた（Murozumi et al. 1969; Hirao et al. 1983; Boutron et al. 1991; Mukai et al. 1993; Shotyky et al. 1998; Marcantonio et al. 2002）。サンゴ骨格中には海水中のカドミウム、水銀、鉛など重金属が混入し、骨格中の重金属含量は海水中の重金属濃度を反映するので、サンゴ骨格中の重金属含量の定量により、サンゴ礁海水の重金属汚染の度合いを過去にさかのぼって検証する研究が行われてきた（Shen and Boyle, 1988; Inoue et al., 2006; Al-Rousan et al., 2007; Ramos et al., 2009）。

レーザーアブレーション結合誘導プラズマ質量分析（LA-ICP-MS）法は、岩石や鉱物など地球化学分野の試料中の微量元素含量を高い解像度で測定する手法として開発された（Halliday et al., 1998）。LA-ICP-MS法はサンゴ骨格中の微量元素の定量にも応用され、サンゴ骨格中のホウ素、マグネシウム、ストロンチウム、ウランなどの微量元素含量が海水温と相関を持ち、季節変動を示すことが報告された（Sinclair et al., 1998; Fallon et al., 1999）。また、サンゴ骨格や石灰海綿の炭酸カルシウム骨格中の重金属含量を LA-ICP-MS で測定する研究が行われた（Runnalls and Coleman, 2003; Rosenheim et al., 2008）。

本研究では、1982年から2008年にかけてカンカオ島から採取した *Porites* の骨格に含まれるバリウムと重金属元素（V、Cd、Hg、Pb）を LA-ICP-MS 法で定量し、カンカオ島周辺の海水への重金属の人為的流出を調査する。また、サンゴ骨格中での重金属の分布を明らかにするため、LA-ICP-MS を使いサンゴ骨格中の鉛とバリウムの2次元分布図を作成する。

5.2 方法

5.2.1 試料と標準物質

サンゴ試料の *Porites* sp. はタイのカンカオ島と沖縄県ルカン礁から採取した。カンカオ島では1982年、1998年11月17日、2001年3月15日、2008年9月5

日に、ルカン礁では 1987 年 11 月 3 日に採取を行った。これらのサンゴ骨格試料をそれぞれ KK-82、KK-98、KK-01、KK-08、RS-87 と呼ぶことにする。採取後、骨格表面の有機物を除去してから、MQ 水とともに超音波洗浄した（10 分間を 6 回）。80 °C でおよそ 4 時間乾燥させた後、厚さ~5 mm の薄片を切り出した。この骨格薄片から~7 x 40 mm の小片を切り出し、超音波洗浄し乾燥した。

LA-ICP-MS 法において Nd: YAG レーザーを使用する場合、標準試料の基質を未知試料の基質と同じにする必要がある (Belloto and Mikeley, 2000)。本研究では標準試料として、5 種の元素（バナジウム、カドミウム、バリウム、水銀、鉛）を含む混合標準溶液を添加した反応溶液から炭酸カルシウム (CaCO₃) を無機合成した。CaCO₃ の無機合成方法は Ichihkuni (1979) の方法を使った。1 M CaCl₂ 溶液（40 mL）に 1 M HCl（10 mL）と混合標準溶液（Spex, XSTC-13, 22）を加え、MQ 水を加えて全容積を 140 mL にした後、加熱した。添加した混合標準溶液中に含まれる元素の種類、濃度、添加した体積を Table 5-1 に示す。金属元素を含む CaCl₂ 系の反応溶液が沸騰してから、1.5 M Na₂CO₃ 溶液（60 mL）を素早く加えると、CaCO₃ が沈澱した。2 分間ほど攪拌しながら加熱を続けた後、CaCO₃ で懸濁した溶液を 15 °C で放置した。約 4 時間後、懸濁溶液をろ過し、CaCO₃ を 50 °C で 14 時間乾燥してから、直径~1 cm 厚さ~3 mm のペレット状に圧縮した。混合標準溶液を加えず CaCO₃ を合成し、同様に圧縮してブランクの標準試料とした。また、サンゴ骨格の標準試料である JCp-1 もペレット状に圧縮した。

5.2.2 線分析

本研究では、シェフィールド大学に設置された LA-ICP-MS を使いサンゴ骨格の分析を行った。レーザーアブレーション装置（UP266 Macro, New Wave Research）を ICP-MS（HP-4500, Agilent Technology）に接続し、レーザー照射で得られる微量の試料をアルゴンガスとともに ICP-MS に導入した。サンゴ骨格試料、合成 CaCO₃ 標準試料、JCp-1 に対して線分析を行った。線分析では、波長 266 nm、直径 155 μm、出力~2 mJ、周波数 10 Hz の Nd: YAG レーザーを試料に照射した。ICP-MS ではカルシウムを含む 6 種の同位体 (⁴²Ca、⁵¹V、¹¹¹Cd、¹³⁷Ba、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb) のシグナルを検出した。サンゴ骨格試料の成長軸に沿って等速度 (10 μm s⁻¹) で約 4000 秒レーザーを走査し、~40 mm の区間を分析した。ペレット状の合成 CaCO₃ 標準試料と JCp-1 の線分析では、ペレット表面の 3 本の直線 (~9 mm) 上を等速度 (10 μm s⁻¹) のレーザーで照射してサンゴ試料の分析と同じ 6 種の同位体のシグナルを測定した。3 本の直線は平行で、各直線

の間隔は 400 μm だった。線分析で得られたデータはノイズを含むので、ノイズを除去するためフィルタリングを行った (Sinclair et al., 1998)。フィルタリングでは、生データ 11 個の中点を取り、さらに 21 個の中点の平均値を計算した。LA-ICP-MS の分析終了後、合成 CaCO_3 標準試料は 3%硝酸で溶解し、溶液中の V/Ca と Cd/Ca のモル比をシェフィールド大学に設置された ICP-AES (Spectro, Arcos) で、Ba/Ca、Hg/Ca、Pb/Ca のモル比を琉球大学に設置された ICP-MS (HP-4500, Agilent Technology) で測定した。

5.2.3 面分析

サンゴ骨格中の微量元素の二次元分布を観察するため、カンカオ島から 1998 年に採取したサンゴ骨格試料 (KK-98) の面分析を行った。成長軸に沿って切断したサンゴ骨格試料の切断面上のおよそ 7 x 20 mm の範囲をレーザーで照射した。レーザー照射は切断面 (7x20 mm) 上の 58 本の平行線 (300 μm 間隔) に対して行い、3 つの同位体 (^{42}Ca 、 ^{137}Ba 、 ^{208}Pb) のシグナルを得た。グラフィックソフトウェア (Graphis) を使って $^{137}\text{Ba}/^{42}\text{Ca}$ と $^{208}\text{Pb}/^{42}\text{Ca}$ のシグナル比から 2 次元分布を作成した。

5.3 結果と考察

5.3.1 線分析

5.3.1.1 標準試料

レーザーアブレーション装置から ICP-MS に導入される試料の重量は一定ではないので、LA-ICP-MS 法でサンゴ骨格中の微量元素の定量分析を行うには ICP-MS で検出される微量元素 (V、Cd、Ba、Hg、Pb) のシグナルを主要元素 (Ca) のシグナルを使って規格化する必要がある。 ^{42}Ca のシグナルは ^{43}Ca 、 ^{46}Ca のシグナルよりも相対標準偏差 (RSD) が低かったことと ^{43}Ca 、 ^{46}Ca は ^{86}Sr 、 ^{88}Sr の干渉を受けることから、本研究では ^{42}Ca を使って規格化した。LA-ICP-MS を使って合成 CaCO_3 標準試料と JCP-1 で測定された微量元素 (^{51}V 、 ^{111}Cd 、 ^{137}Ba 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb) と ^{42}Ca のシグナル比 (cps/cps) とその標準偏差 (1σ) を Table 5-2 に示す。また、ICP-AES (V/Ca、Cd/Ca) と ICP-MS (Ba/Ca、Pb/Ca、Hg/Ca) で決定した合成 CaCO_3 標準試料中の微量元素とカルシウムのモル比を Table 5-2 に示す。ブランクとして合成した CaCO_3 (Me-0) 中の微量元素とカルシウムのモル比は $\sim 0.2 - 7.0 \mu\text{mol/mol}$ だった。また、混合標準溶液を添加して合成した CaCO_3 場合 (Me-1、2、3)、反応時の溶液 (200 mL) 中の微量元素濃度はそれぞれ 1.0、1.5、3.75 mg/L だった (Table 5-1)。反応母液中の微量元素濃度が大

きいほど合成された CaCO_3 中の微量元素含量も大きい傾向が見られる (Table 5-2)。水銀は Me-1 に添加した混合標準溶液 XSTC-13 にのみ含まれる (Table 5-1)。ICP-MS で測定した Me-1 中の Hg/Ca モル比の値は $0.374 \mu\text{mol/mol}$ で水銀を添加していないブランク試料 Me-0 の値 ($0.327 \mu\text{mol/mol}$ Hg/Ca) とほぼ同じだった。Me-1 を合成する際に添加した混合標準溶液 (XSTC-13) 中の水銀がすでに揮発していたため、合成 CaCO_3 中に水銀が共沈しなかったと考えられる。

Table 5-2 に示した合成 CaCO_3 標準試料 (Me-0、1、2、3) のデータを使って、水銀を除く 4 種の微量元素 (V、Cd、Ba、Pb) とカルシウムの比の検量線を作成し Fig. 5-2 に示す。検量線の相関係数の二乗値 (r^2) は $0.973 - 0.998$ と良好だった (Fig. 5-2)。サンゴ骨格中の V、Cd、Ba、Pb と Ca のモル比は Fig 5-2 の検量線を使って計算する。

水銀は JCp-1 の測定値を使って決定する。JCp-1 中の Hg/Ca の値 (1.2 nmol/mol 、Okai et al., 2004) と LA-ICP-MS で得られるシグナル比 ($0.152 \times 10^{-3} \text{ cps/cps}$ 、Table 5-2) を使って、サンゴ骨格試料中の $\text{Hg/Ca}_{\text{coral}}$ (nmol/mol) を次の式から計算する: $\text{Hg/Ca}_{\text{coral}} (\text{nmol/mol}) = 1.2 / (0.152 \times 10^{-3}) \times \text{Hg/Ca}_{\text{coral}} (\times 10^{-3} \text{ cps/cps})$ 。

5.3.1.2 サンゴ骨格中の微量元素含量

カンカオ島から採取したサンゴ骨格試料 (KK-82、98、01、08) を LA-ICP-MS で分析した区間はそれぞれ 36.5、38.8、41.9、36.6 mm である。カンカオ島周辺のハマサンゴの成長速度が 20 mm/yr (Hossain et al., 2008) で一定であると仮定し、LA-ICP-MS で分析した区間から骨格が形成された期間を計算する。KK-82、98、01、08 の走査区間はそれぞれ 666、707、765、668 日に相当する。骨格試料の採取年月日からさかのぼり、成長期間はそれぞれ 1980 年 3 月から 1982 年 1 月、1996 年 12 月-1998 年 11 月、1999 年 1 月-2001 年 3 月、2006 年 11 月-2008 年 9 月と推定される。Fig. 5-3 に LA-ICP-MS を使って決定したカンカオ島のサンゴ骨格中の微量元素とカルシウムのモル比を示す。Fig. 5-3 の横軸は走査区間 (mm) と骨格成長速度 (20 mm/yr) から推定した骨格の成長期間を示す。Fig. 5-3 に示したデータを使ってカンカオ島から採取したサンゴ試料で測定された微量元素とカルシウムのモル比の平均値、最小値、最大値、標準偏差を計算し Table 5-3 に示す。また、ルカン礁から採取したサンゴ骨格試料 (RS-87) の骨格表面 (0.0 mm) から成長軸に沿って 37.3 mm まで LA-ICP-MS で測定して得られた微量元素とカルシウムの比の平均値、最小値、最大値、標準偏差も Table 5-3 に示す。ルカン礁は沖縄本島の南西およそ 10 km に位置し、沖縄本島からの汚染をほとんど受けないと考えられる。そこで本研究では、ルカン礁試料

RS-87 で観測された金属元素とカルシウムとのモル比を人為的な影響を受けていないバックグラウンド値として扱う。

カンカオ島のサンゴ骨格中の Ba/Ca 比を Fig. 5-3a に示す。KK-01 を除く試料で、サンゴ骨格表面付近 (~0-15 mm) で Ba/Ca が大きい傾向が観測された。KK-82、01、98、08 の Ba/Ca 平均値はそれぞれ 5.26、14.1、2.50、14.4 $\mu\text{mol/mol}$ だった (Table 5-3)。RS-87 の Ba/Ca 平均値は 2.15 $\mu\text{mol/mol}$ と計算される。ルカン礁の試料よりカンカオ島の試料で Ba/Ca 平均値が 1.2-6.6 倍高かった (Table 5-3)。

バリウムは岩石・土壌の風化により河川水中に供給される。また、海洋では表層海水中で形成された有機物が深層海水中で分解されるため、深層水中に Ba が豊富に存在する。そのため、表層海水の Ba は河川水の流入と深層水 (水深 1000 m 以深) の湧昇により供給される。サンゴ骨格中の Ba 含量はサンゴ礁海水中の Ba 濃度を反映するので (Lea et al., 1989)、サンゴ骨格中の Ba/Ca は河川水の流入と深層水の湧昇を記録すると示唆された (Lea et al. 1989; Fallon et al. 1999; McCulloch et al. 2003; Alibert et al. 2003; Wyndham et al. 2004)。タイ湾の平均水深は ~45 m なので、深層水の湧昇による Ba の供給はないが、タイ湾には 6 つの河川が流入するため、タイ湾海水は河川水の影響を受けると考えられる。6 つの河川のうち、タイ王国最大の河川であるチャオプラヤ川は首都バンコクを流れた後、カンカオ島の北西およそ 40 km でタイ湾に流入する。チャオプラヤ川の河川水中の Ba 濃度は 250 - 430 nmol/kg で、東シナ海の Ba 濃度は ~40 nmol/kg であることが報告された (Nozaki et al., 2001)。また、カンカオ島が位置するタイ湾の北部では、塩分の増加に伴い Ba 濃度が減少する傾向が示された (Nozaki et al., 2001)。そのため、外洋 (東シナ海) 海水と河川水の混合により、タイ湾北部の海水中 Ba 濃度が決まると考えられる。このように、カンカオ島周辺の海水中の Ba 濃度は河川水の影響を受けると考えられるので、Fig. 5-3a に示したサンゴ骨格中の Ba/Ca 比は、河川水の流入でタイ湾に供給される岩石由来の Ba を反映すると考えられる。カンカオ島周辺の海水はチャオプラヤ川などタイ湾に流入する河川水の影響を受けると示唆される。

カンカオ島のサンゴ骨格中の V/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) を Fig. 5-3b に示す。KK-98 と KK-08 では 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 以上のピークが断続的に観測され、平均値はそれぞれ 0.258、0.283 $\mu\text{mol/mol}$ と計算される (Table 5-3)。一方、KK-82 と KK-01 の V/Ca では 1.0 $\mu\text{mol/mol}$ 以上のピークは観測されず、平均値は KK-98、08 の平均値より低く 0.128、0.145 $\mu\text{mol/mol}$ だった (Table 5-3)。ルカン礁から採取した RS-87 の V/Ca は 0.124 $\mu\text{mol/mol}$ であり、KK-82 の V/Ca 平均値と近い値を示す。KK-82 以外のカンカオ島の試料で観測された V/Ca 比は RS-87 の平均値よ

り大きく、人為的なバナジウムの影響を受けたと考えられる。

バナジウムは石油中に豊富に存在し、環境中に放出される人為的なバナジウムの起源は石油精製や残渣油の燃焼と考えられる (Hope, 1997)。サンゴ礁海水への人為起源のバナジウムの流出を評価するためにサンゴ骨格中のバナジウム含量を測定する研究が行われた (Shen and Boyle, 1988; Guzman and Jarvis; 1996)。Shen and Boyle (1988) はバミューダから採取したサンゴ骨格中のバナジウム含量を測定し、石油精製の影響がほとんどないことを報告した。Guzman and Jarvis (1996) はカリブ海から採取したサンゴ骨格中の V/Ca を測定し、採取地付近で石油精製が始まった 1960 年代からサンゴ骨格中の V/Ca が増加傾向を示すことを報告した。

タイ湾では、石油精製による環境汚染をモニタリングするため、海水や堆積物中の石油起源の炭化水素濃度を測定する研究が行われた (Wattayakorn et al. 1998; Cheevaporn and Menasveta, 2003; Boonyatumanond et al. 2006)。1994 年から 1995 年にかけてタイ湾沿岸の 78 か所から採取した海水中の石油系炭化水素濃度が測定された結果、石油精製所があるシーラチャー工業地帯沿岸の海水中で石油系炭化水素が高濃度であることが示され、タンカーからの石油の漏出や石油精製所からの廃棄物などが汚染源となっている可能性が示唆された (Wattayakorn et al. 1998)。2004 - 2005 年にチャオプラヤ川の上流から下流 (バンコク付近) にかけて河川堆積物中の石油系炭化水素含量を測定した結果、上流からバンコクに近づくほど石油系炭化水素含量が増加する傾向が認められた (Boonyatumanond et al. 2006)。また、バンコク市内のストリートダストと河川から採取した堆積物中の石油系炭化水素類の組成が似ていたことから、バンコク市内から排出される粉じんがチャオプラヤ川に流出し、タイ湾の石油汚染の一因となっている可能性が示唆された (Boonyatumanond et al. 2006)。一方、1980 年代に測定されたタイ湾海水中の石油系炭化水素濃度は 100 ng/L 以下で、石油汚染はほとんどなかったことが報告された (Cheevaporn and Menasveta, 2003)。これらの過去の研究から、1980 年代のタイ湾は石油精製による汚染をほとんど受けなかったが、1990 年代から 2000 年代にかけて石油精製を起源とする石油系炭化水素に汚染されたと推定される。また、タイ湾の石油系炭化水素の汚染源としてシーラチャー工業地帯とチャオプラヤ川が示唆された (Wattayakorn et al. 1998; Boonyatumanond et al. 2006)。カンカオ島はチャオプラヤ川の河口域の南東~40 km、シーラチャー工業地帯の沖合 10 km に位置し (Fig. 5-1)、カンカオ島周辺の海水中バナジウム濃度は石油起源のバナジウムの影響を受ける可能性がある。KK-82 の V/Ca 平均値は RS-87 の平均値と近い値をとるが、KK-98、

01、08 の平均値は RS-87 の平均値より大きいことから (Table 5-3)、1980 年代のカンカオ島周辺の海水は石油起源のバナジウムの影響をほとんど受けなかったが、1990 年代から 2000 年代にかけてカンカオ島周辺の海水に石油起源のバナジウムが流出したと推定される。

カンカオ島から採取した KK-82、98、01、08 の Cd/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) を Fig. 5-3c に示す。すべての試料で骨格の表面付近で Cd/Ca が大きい傾向が見られる。KK-01 では試料の両端で Cd/Ca が大きい値を示した (Fig. 5-4c)。KK-82、98、01、08 の Cd/Ca 平均値はそれぞれ、0.155、0.0798、0.0584、0.0428 $\mu\text{mol/mol}$ で、1980 年代から 2000 年代にかけて Cd/Ca 平均値が減少する傾向が見られる。RS-87 の Cd/Ca 平均値は 0.0284 $\mu\text{mol/mol}$ であり、カンカオ島から採取したサンゴ骨格中の Cd/Ca 平均値は RS-87 の Cd/Ca 平均値より大きい値を示す (Table 5-3)。

サンゴ骨格中の Cd 含量が測定され、海洋での Cd の循環やサンゴ礁への人為起源 Cd の流出が議論された (Shen et al., 1987; Lea et al., 1989; Alibert et al., 2003; Matthews et al., 2008)。Shen et al. (1987) はガラパゴス島とバミューダから採取したサンゴ骨格中の Cd/Ca 比を測定し、湧昇流のないバミューダのサンゴより湧昇流の影響を受けるガラパゴス島周辺で生育したサンゴで Cd/Ca が大きいことを示し、ガラパゴスから採取したサンゴ骨格中の Cd/Ca は南方振動の指標となる可能性を示した。また、バミューダから採取したサンゴ骨格中の Cd/Ca は人為起源の Cd を記録することが示唆された (Shen et al., 1987)。Matthews et al. (2008) はパナマ湾から採取したサンゴ骨格中の Cd/Ca を測定し、Shen et al. (1987) の結果と同様にサンゴ骨格中の Cd/Ca が湧昇流のを記録すると示した。さらに、サンゴ骨格中の Cd/Ca は骨格の成長幅、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ のいずれとも相関を持たないので、サンゴの成長速度・代謝や海水の温度・塩分はサンゴ骨格中の Cd/Ca に影響しないと結論した (Matthews et al., 2008)。LA-ICP-MS はすでにサンゴ骨格中の Cd/Ca の測定に応用されており、Alibert et al. (2003) は LA-ICP-MS を使ってグレートバリアリーフから採取したサンゴ骨格中の Cd 含量を測定し、サンゴ骨格中の Cd 含量が ~12-14 ppb だったことから、1980 年代から 1990 年代にかけてグレートバリアリーフに人為起源 Cd の流出は無かったと報告した。これらの過去の研究から、サンゴ骨格中の Cd/Ca は湧昇流による表層海水への栄養塩の供給とサンゴ礁 Cd 汚染を記録するといえる。本研究でサンゴ骨格を採取したタイ湾の平均水深は ~45 m なので (Nozaki et al., 2001)、深層水の湧昇による Cd の供給は考えられない。そのため、カンカオ島から採取したサンゴ骨格中の Cd/Ca 比の変動は深層水の湧昇の影響は受けず、湾内へ

の人為起源の Cd 流出のみを反映すると考えられる。

タイ湾とタイ湾へ流入するチャオプラヤ川の Cd 汚染を調査するために、河川・海水中の Cd 濃度が測定された (Polprasert, 1982; Hungspreugs and Yuangthong, 1983)。Polprasert (1982) は 1978 年 12 月から 1979 年 4 月にかけてチャオプラヤ川の上流 (アユタヤ付近) から河口域にかけて河川水中の溶存 Cd 濃度を測定し、バンコクより上流の溶存 Cd 濃度 ($<10 \mu\text{g/L}$) より、バンコク市内から河口域にかけての溶存 Cd 濃度 ($\sim 10 - 120 \mu\text{g/L}$) の方が大きいことを明らかにし、その原因としてバンコク市内の生活排水や工業廃水中の Cd による影響と河口域における粒子状物質から河川水中への Cd の溶出を指摘した。Hungspreugs and Yuangthong (1983) は 1982 年にタイ湾で採取した堆積物コア中の Cd 含量を測定し、チャオプラヤ川河口付近から採取した堆積物コア (0 - 15 cm) の Cd 含量 ($\sim 1 - 2 \mu\text{g/g}$) は河口域以外の堆積物コア (0 - 15 cm) の Cd 含量 ($\sim 0.1 - 0.3 \mu\text{g/g}$) より大きい値を示し、チャオプラヤ川からタイ湾へカドミウムを含む粒子状物質が流出したと示唆される。

塩分が大きく変化する河口域における粒子状物質中の重金属の挙動が研究された (Shiller and Boyle, 1991; Tang et al., 2002; Audry et al., 2007)。塩分の異なる河川水、汽水、海水 (それぞれ塩分が $S = 0, 15, 31 \text{ psu}$) を使って、都市部の粉じんや河川堆積物など粒子状物質からのカドミウムの溶出実験を行った結果、塩分の増加に伴い粒子状物質から環境水中に溶出するカドミウムが増加し、塩分 31 psu の場合、カドミウムの 90% が溶出した (Scafer et al., 2009)。チャオプラヤ川から人為起源のカドミウムを含む粒子状物質がタイ湾に流出したと仮定すると、カンカオ島周辺の海水の年間平均塩分は 32.5 psu であることから、カンカオ周辺の人為起源カドミウムのほとんどが溶存態 (Cd^{2+}) として存在すると推定される。そのため、カンカオのサンゴ試料で観測された Cd/Ca は、河川からタイ湾へと流出した粒子状物質から溶出した Cd^{2+} の濃度を反映すると考えられる。 Cd^{2+} のイオン半径は 1.10 \AA で Ca^{2+} のイオン半径 1.12 \AA と非常に近い。そのため、アラレ石の Ca^{2+} と海水中の Cd^{2+} が交換し、サンゴ骨格中に Cd が共沈すると考えられる (Shen et al., 1987)。Table 5-3 に示したサンゴ骨格中の Cd/Ca の平均値から、1980 年代から 2000 年代にかけてタイ湾には人為起源の Cd が流出したが、その流出量は減少傾向にあると示唆される。

産業革命以降の工業活動の発展に伴い、環境中に排出される水銀が増加傾向にあることが示された (Slemr and Langer, 1992; Martinez-Cortizas et al., 1999; Roos-Barraclough et al., 2002)。人為的な水銀の主な起源は石炭の燃焼、金などの採鉱、生活排水や農業排水が挙げられる (Wang et al., 2004)。環境中への人

為的な水銀の流出を評価するため、様々な環境試料（堆積物、泥炭、氷床コアなど）中の水銀含量が測定された（Aplequist et al., 1978; Martinez-Cortizas et al., 1999; Kamman and Engstrom, 2002; Schuster et al., 2002）。海洋の水銀のおよそ90%は大気からの沈降により供給され、海水中的の水銀は単体の水銀（Hg）のほか、Hg(II)（ HgCl_4^{2-} 、 $\text{Hg}(\text{OH})_2$ など）、有機水銀化合物（メチル水銀など）、粒子状物質などとして存在する（Mason et al., 1994）。海洋の水銀汚染を検証する研究では海水、海底堆積物、海洋生物などの水銀含量が測定された（Dietz et al., 1996; Gagnon et al., 1997; Mason et al., 1999）。サンゴ礁海水中への人為起源の水銀の流出を評価するため、サンゴ骨格中の水銀含量を測定する研究が行われた（Guzman and Garcia, 2002）。

カンカオ島から採取したサンゴ骨格中の Hg/Ca を Fig. 5-3d に示す。KK-82 と KK-08 の Hg/Ca 平均値は 0.309、0.133 nmol/mol だった（Table 5-3）。KK-98 の Hg/Ca は 0.5 - 2.2 nmol/mol の範囲で変動し、平均値は 0.717 nmol/mol だった。KK-01 の Hg/Ca は 1.2 - 6.1 nmol/mol の高い範囲で変動し、平均値はカンカオ島の試料の中で最大の 2.13 nmol/mol だった（Table 5-3）。ルカン礁から採取したサンゴ骨格 RS-87 の Hg/Ca は~0.78 nmol/mol だった。KK-87 と KK-08 の Hg/Ca は RS-87 の平均値より低い値を示したが、KK-97 と KK-01 では~0.78 nmol/mol 以上のピークが観測された。（Fig. 5-3d）。LA-ICP-MS を使ったサンゴ骨格中の Hg/Ca 比の分析結果から（Fig. 5-3d、Table 5-3）、カンカオ島周辺の海水には 1990 年代後半から 2000 年代初頭にかけて人為起源の水銀が断続的に流出したと示唆される。

鉛は先史時代から利用され、現代ではハンダやバッテリーなどの工業製品に使われる。鉛の生産量は産業革命以降に急激な増加を示す（Nriagu, 1998）。環境中の人為的鉛の流出を評価するため、粉じん、氷床コア、泥炭など環境試料中の鉛含量や鉛同位体比が測定された（Murozumi et al., 1969; Hirao et al., 1986; Boutron et al., 1991; Mukai et al., 1993; Shotyk et al., 1998; Marcantonio et al., 2002）。サンゴ礁海水の鉛汚染を評価するため、汚染の指標としてサンゴ骨格中の鉛含量が測定された（Dodge and Gilbert, 1984; Shen and Boyle, 1987; Inoue et al., 2006; Al-Rousan et al., 2007）。Shen and Boyle (1987) はバミューダから採取したサンゴ骨格中の Pb/Ca と鉛同位体比を測定し、石炭や有鉛ガソリンの燃焼により大気中に排出された鉛がサンゴ骨格中に記録されると報告した。Inoue et al. (2006) は太平洋から採取したサンゴ骨格中の鉛含量を測定し、人為起源の鉛がアジア大陸からサンゴ礁海水に大気輸送されると示唆した。

カンカオ島のサンゴ骨格中の Pb/Ca ($\mu\text{mol/mol}$) を Fig. 5-4e に示す。KK-82、

08 の Pb/Ca 比は骨格の表面付近でわずかに大きい値を示したが、走査区間(36.5、36.6 mm)を通じて Pb/Ca 比は $\sim 0.4 \mu\text{mol/mol}$ より小さく、平均値はそれぞれ 0.053、0.026 $\mu\text{mol/mol}$ だった。一方、KK-98 の Pb/Ca は 0.3-9 $\mu\text{mol/mol}$ の範囲で変動し、2 $\mu\text{mol/mol}$ 以上のピークが 20 個以上観測された (Fig. 5-4e)。KK-01 の Pb/Ca は試料の両端で大きい値 (~ 1.0 -2.6 $\mu\text{mol/mol}$) を示す (Fig. 5-4e)。同様の傾向が KK-01 の Cd/Ca でも認められた (Fig. 5-4c)。KK-98 と KK-01 の Pb/Ca 平均値は KK-82、08 より大きく、それぞれ 2.23、0.338 $\mu\text{mol/mol}$ だった。これに対し、RS-87 の Pb/Ca は 0.05-0.3 $\mu\text{mol/mol}$ の変動を示し、平均値は 0.087 $\mu\text{mol/mol}$ だった (Table 5-3)。KK-82 と KK-08 の Pb/Ca 平均比は RS-87 の Pb/Ca 平均比よりも低い値を示したが、KK-98 と KK-08 の Pb/Ca 比はバックグラウンド値よりも大きい値を示した。したがって、カンカオ島周辺の海水は 1996 年から 2001 年にかけて人為的な鉛の流出の影響を受けていたと示唆される。

5.3.2 面分析

LA-ICP-MS を使った鉛とバリウム の定量分析から、KK-98 中の Pb/Ca と Ba/Ca が他のサンゴ骨格試料の値より比較的大きいことが示された (Fig. 5-3a、e、Table 5-3)。LA-ICP-MS 法を使いサンゴ骨格中 (KK-98) の鉛とバリウムの二次元分布図を作成し、サンゴ骨格中の重金属 (鉛) の起源について調査する。作成した Pb/Ca と Ba/Ca の二次元分布図をサンゴ骨格試料の写真とともに Fig. 5-4 に示す。Fig. 5-4 の写真と二次元分布図の上方がサンゴ骨格の表面で、長方形 (7 x 20 mm) の骨格を表す。二次元分布図 (Fig. 5-4b、c) に見られるように、鉛とバリウムはサンゴ骨格中に不均一に分布する。表面付近 (~ 0 - 7 mm) の骨格とそれ以外 (~ 7 - 20 mm) の骨格を比較すると、Pb と Ba は表面付近に多く存在する傾向が認められ、特に Ba でこの傾向が強く表れる (Fig. 5-4b、c)。この Ba の傾向は線分析で測定した KK-98 中の Ba/Ca モル比の変動 (Fig. 5-3a) と一致する。また、Fig. 5-4b、c の赤・緑の部分と比較すると、Ba が多く存在する部分には鉛も多く存在するよう見える。LA-ICP-MS で測定した 2 本の平行線 (Fig. 5-3a の 21th line と 35th line) で得られた $^{208}\text{Pb}/^{42}\text{Ca}$ と $^{137}\text{Ba}/^{42}\text{Ca}$ のシグナル比を Fig. 5-5 に示す。 $^{208}\text{Pb}/^{42}\text{Ca}$ と $^{137}\text{Ba}/^{42}\text{Ca}$ の変動は一致し、Pb 含量が大きい部分では Ba 含量も大きいといえる。上のセクションで述べたようにサンゴ骨格中の B/Ca 比 (Fig. 5-3a) はタイ湾への河川水の流入を反映すると考えられる。Pb と Ba の分布パターンが似ていることから (Fig. 5-4b、c)、タイ湾海水中の Pb も Ba と同じく河川水の流入により増加すると示唆される。

5.4 まとめ

標準試料として無機合成 CaCO_3 を使った LA-ICP-MS 法により、サンゴ骨格中の Ba/Ca、V/Ca、Cd/Ca、Hg/Ca、Pb/Ca の線分析と Ba/Ca、Pb/Ca の面分析を行った。分析の結果から次の結論が得られる。

(1) カンカオ島のサンゴ試料中の Ba/Ca 比から、岩石の風化に由来する河川水中の Ba がタイ湾へと供給されたことが示唆された。

(2) LA-ICP-MS で測定したサンゴ骨格中の V、Cd、Hg、Pb の金属元素含量は、サンゴ試料が成長した期間（1980 - 2008 年）により異なり、人間活動によるタイ湾海中への重金属元素の流出を記録すると考えられる。ルカン礁とカンカオ島から採取したサンゴ試料中の金属元素含量平均値の比較から、バナジウムは 1996 年頃からはから 2008 年まで、カドミウムと水銀は 1980 年頃からは 2008 年まで、鉛は 1996 年頃からは 2000 年代初頭までに人為起源の金属元素がタイ湾に流出したと推定された。

(3) サンゴ骨格中の Pb と Ba の二次元分布を作成し、Pb と Ba の分布が同様のパターンを示すことが明らかとなり、サンゴ骨格中の Pb は Ba と同じく河川経由でタイ湾へと流出した可能性が指摘された。

Table 5-1 Multi-elements mixed solutions used for CaCO₃ synthesis, metal in mixed solutions, concentration and amount of metal.

Code	Mixed standard	Metals in mixed standard solutions	Metal concentration (mg L ⁻¹)	Added amount of mixed standard solution (mL)	Metal concentration in reactant solution (mg L ⁻¹)
Me - 0	Blank	-	-	-	-
Me - 1	XSTC - 13	Cd, Ba, Hg, Pb	10	20	1.00
Me - 2	XSTC - 22	V, Cd, Ba, Pb	100	3	1.50
Me - 3	XSTC - 22	V, Cd, Ba, Pb	100	7.5	3.75

Table 5-2 Signal ratio and mole ratio of metal to calcium in synthetic CaCO₃ standard.

Standard	V/Ca		Cd/Ca		Ba/Ca		Hg/Ca		Pb/Ca	
	(x10 ⁶ cps/cps)	(μmol/mol) ^{*1}	(x10 ³ cps/cps)	(μmol/mol) ^{*1}	(x10 ³ cps/cps)	(μmol/mol) ^{*2}	(x10 ³ cps/cps)	(μmol/mol) ^{*2}	(x10 ³ cps/cps)	(μmol/mol) ^{*2}
Me - 0	8.57±13.4	0.430	0.0223±0.00	0.400	0.510±0.03	6.88	0.189±0.026	0.327	0.0580±0.040	0.214
Me - 1	-	-	1.68±0.11	37.6	6.62±0.47	90.6	0.163±0.018	0.374	8.88±0.83	19.8
Me - 2	696±27.8	3.22	2.43±0.17	55.9	8.55±0.40	134	-	-	12.2±0.8	26.2
Me - 3	1980±86.2	9.46	5.07±0.23	138	16.1±0.64	323	-	-	25.3±0.9	70.0
JCp-1	105±21.2	0.646	0.00840±0.01	0.0118	1.10±0.18	14.3	0.152±0.026	2.52	0.0967±0.030	0.369

*1 Mole ratio was determined by using ICP-AES at Sheffield University.

*2 Mole ratio was determined by using ICP-MS at University of Ryukyus.

Table 5-3 Average, standard deviation (1σ), minimum and maximum value of mole ratio of metal to calcium in coral samples from Khang Khao Island, Thailand and Rukan-sho, Okinawa

Me/Ca	KK-82	KK-98	KK-01	KK-08	RS-87
V/Ca ($\mu\text{mol/mol}$)	0.128 \pm 0.003 (0.087-0.301)	0.258 \pm 0.157 (0.122-1.46)	0.145 \pm 0.032 (0.094-0.363)	0.283 \pm 0.193 (0.145-1.69)	0.124 \pm 0.014 (0.100-0.183)
Cd/Ca ($\mu\text{mol/mol}$)	0.155 \pm 0.110 (0.060-0.623)	0.0798 \pm 0.195 (0.010-1.03)	0.116 \pm 0.227 (0.008-1.22)	0.0428 \pm 0.0873 (0.008-0.663)	0.0284 \pm 0.0555 (0.0036-0.350)
Ba/Ca ($\mu\text{mol/mol}$)	5.26 \pm 5.12 (2.05-30.3)	14.1 \pm 22.4 (1.69-184)	2.50 \pm 0.48 (1.12-3.93)	14.4 \pm 16.6 (3.30-110)	2.15 \pm 0.51 (1.63-3.93)
Hg/Ca (nmol/mol)	0.309 \pm 0.069 (0.190-0.618)	0.717 \pm 0.266 (0.461-2.24)	2.13 \pm 0.76 (1.17-6.08)	0.133 \pm 0.039 (0.081-0.314)	0.738 \pm 0.089 (0.558-1.08)
Pb/Ca ($\mu\text{mol/mol}$)	0.0525 \pm 0.051 (0.018-0.368)	2.23 \pm 1.23 (0.343-9.02)	0.338 \pm 0.360 (0.092-0.2.76)	0.0257 \pm 0.0231 (0.0102-0.190)	0.0866 \pm 0.322 (0.0454-0.277)

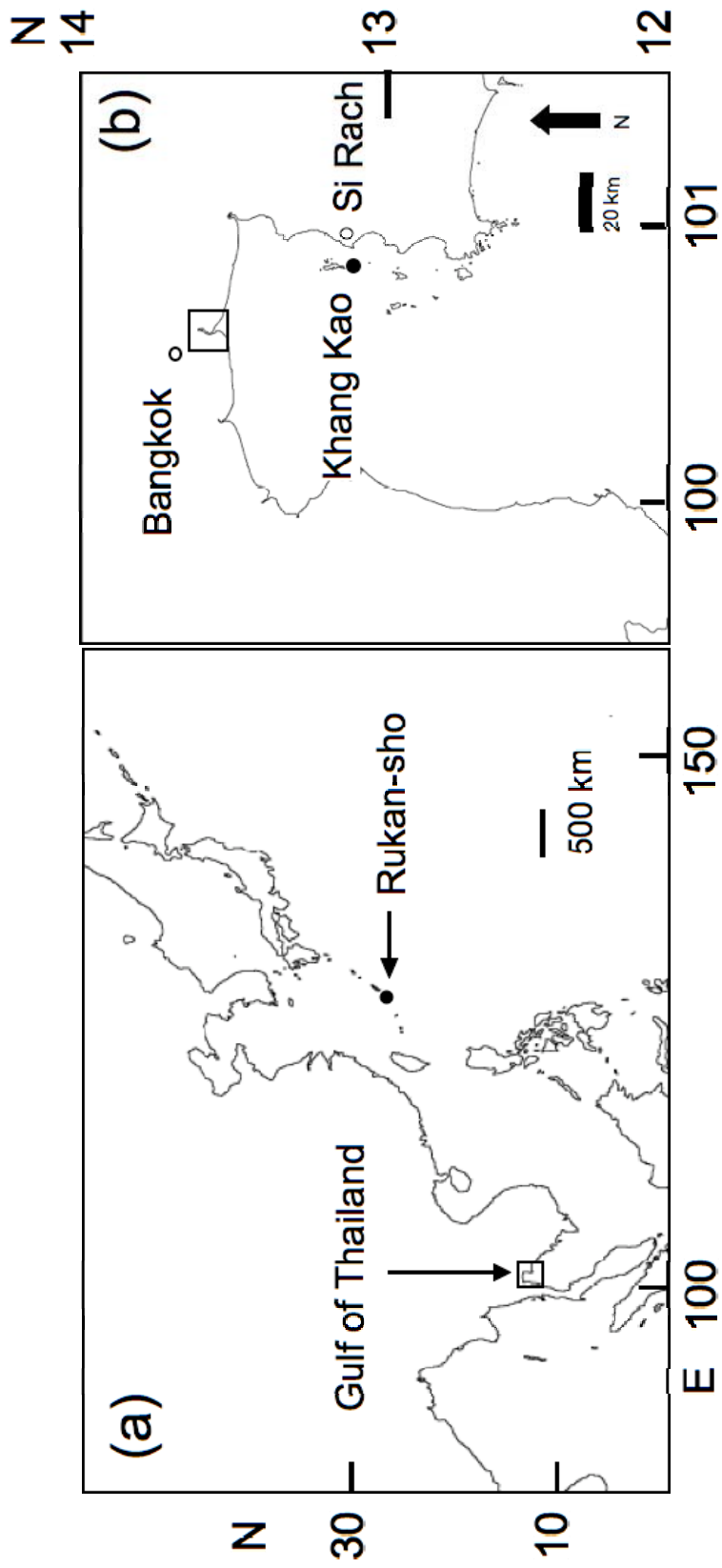


Fig. 5-1 Map showing sampling locations. (a) The Gulf of Thailand and Rukan-sho, Okinawa, (b) Khang Khao Island. Box in the figure shows the estuary of Chao Phraya River.

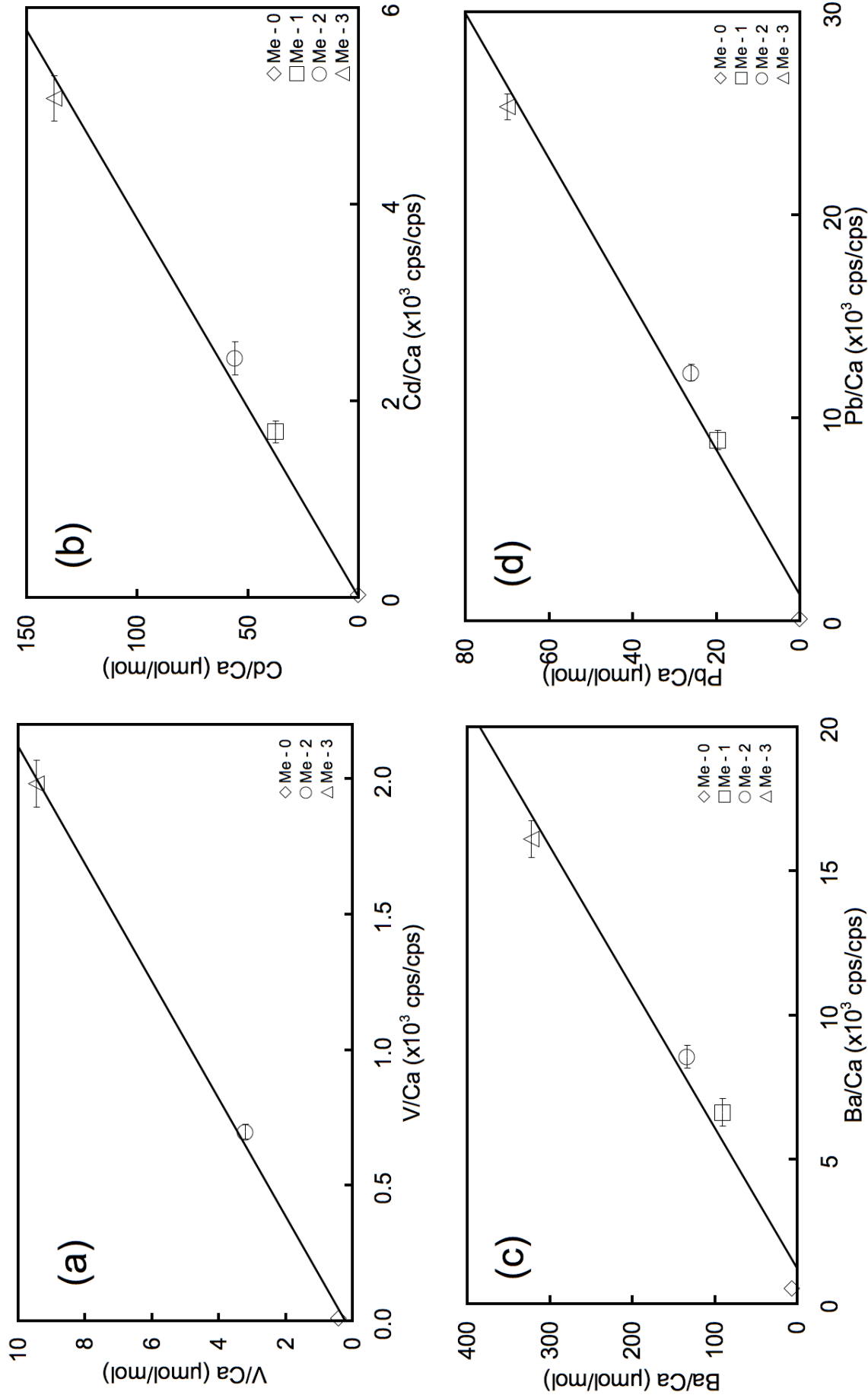
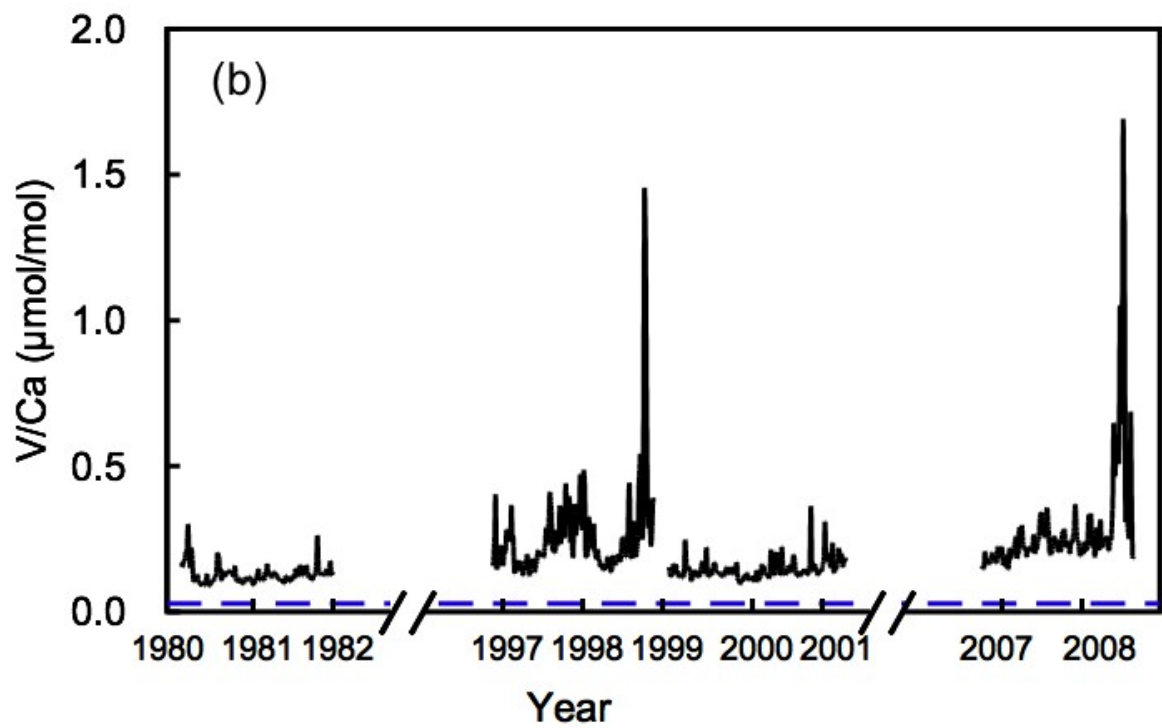
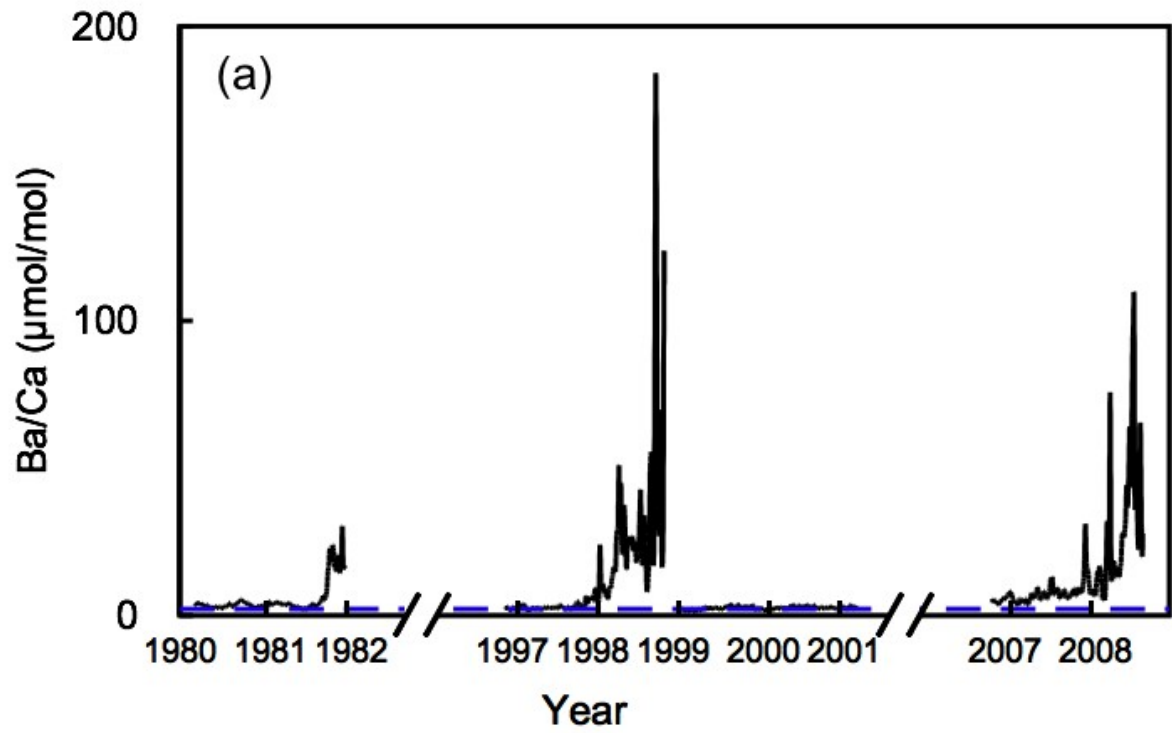
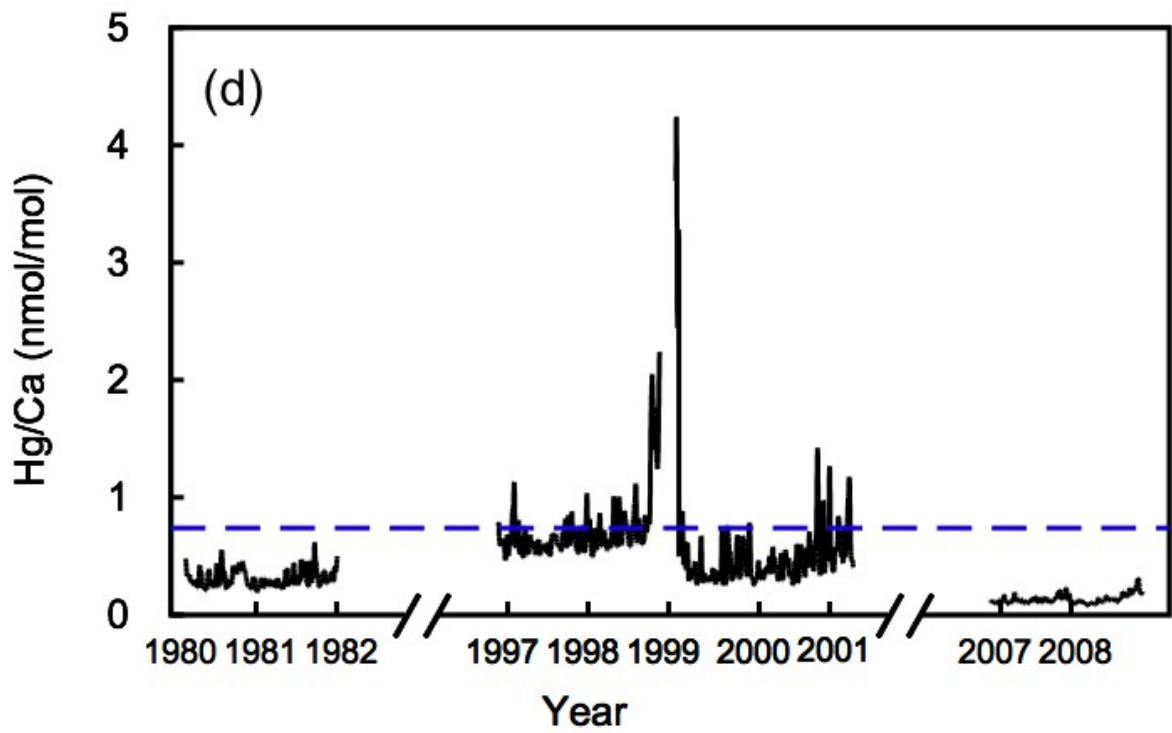
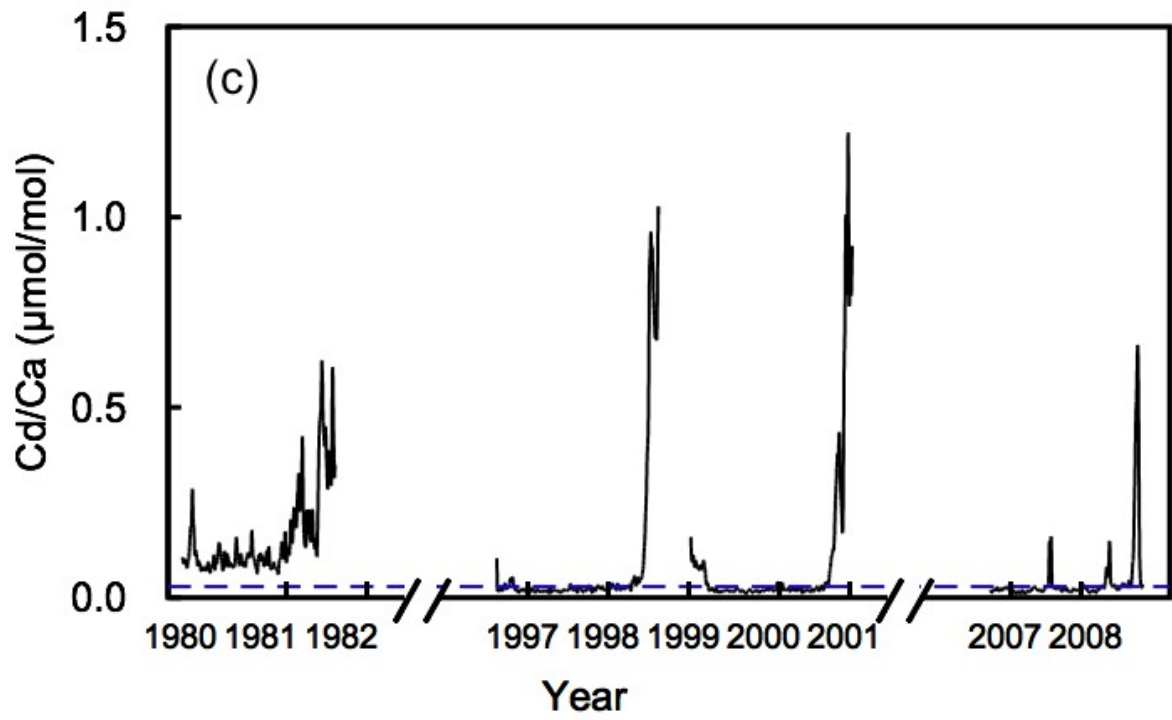


Fig. 5-2 Calibration curves of metal-to-calcium ratio obtained from synthetic CaCO_3 standards (Table 5-2). (a) Calibration curve for V/Ca is calculated as: $V/Ca (\mu\text{mol/mol}) = 4.62 \text{ V/Ca } (\times 10^3 \text{ cps/cps}) + 0.238$ ($r^2 = 0.998$). (b) Calibration curve for Cd/Ca is calculated as: $Cd/Ca (\mu\text{mol/mol}) = 27.5 \text{ Cd/Ca } (\times 10^3 \text{ cps/cps}) - 5.30$ ($r^2 = 0.992$). (c) Calibration curve for Ba/Ca is calculated as: $Ba/Ca (\mu\text{mol/mol}) = 20.5 \text{ Ba/Ca } (\times 10^3 \text{ cps/cps}) - 24.3$ ($r^2 = 0.973$). (d) Calibration curve for Pb/Ca is calculated as: $Pb/Ca (\mu\text{mol/mol}) = 2.79 \text{ Pb/Ca } (\times 10^3 \text{ cps/cps}) - 3.37$ ($r^2 = 0.984$).





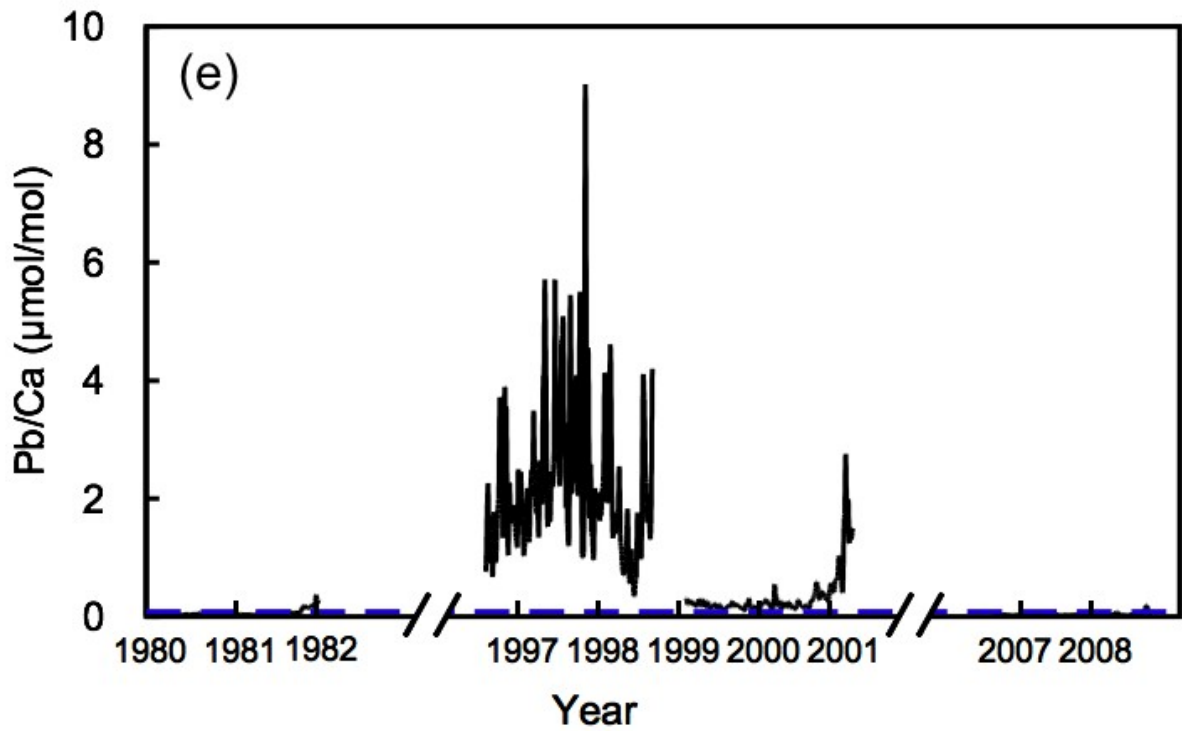


Fig. 5-3 Line analyses of metal-to-calcium ratio in Khang Khao corals. (a) Ba/Ca, (b) V/Ca, (c) Cd/Ca, (d) Hg/Ca and (e) Pb/Ca are shown. Blue dashed line indicates average value of RS-87. Horizontal axis is estimated from a constant growth rate (20 mm/yr) of Khang Khao corals and distance of laser ablation track.

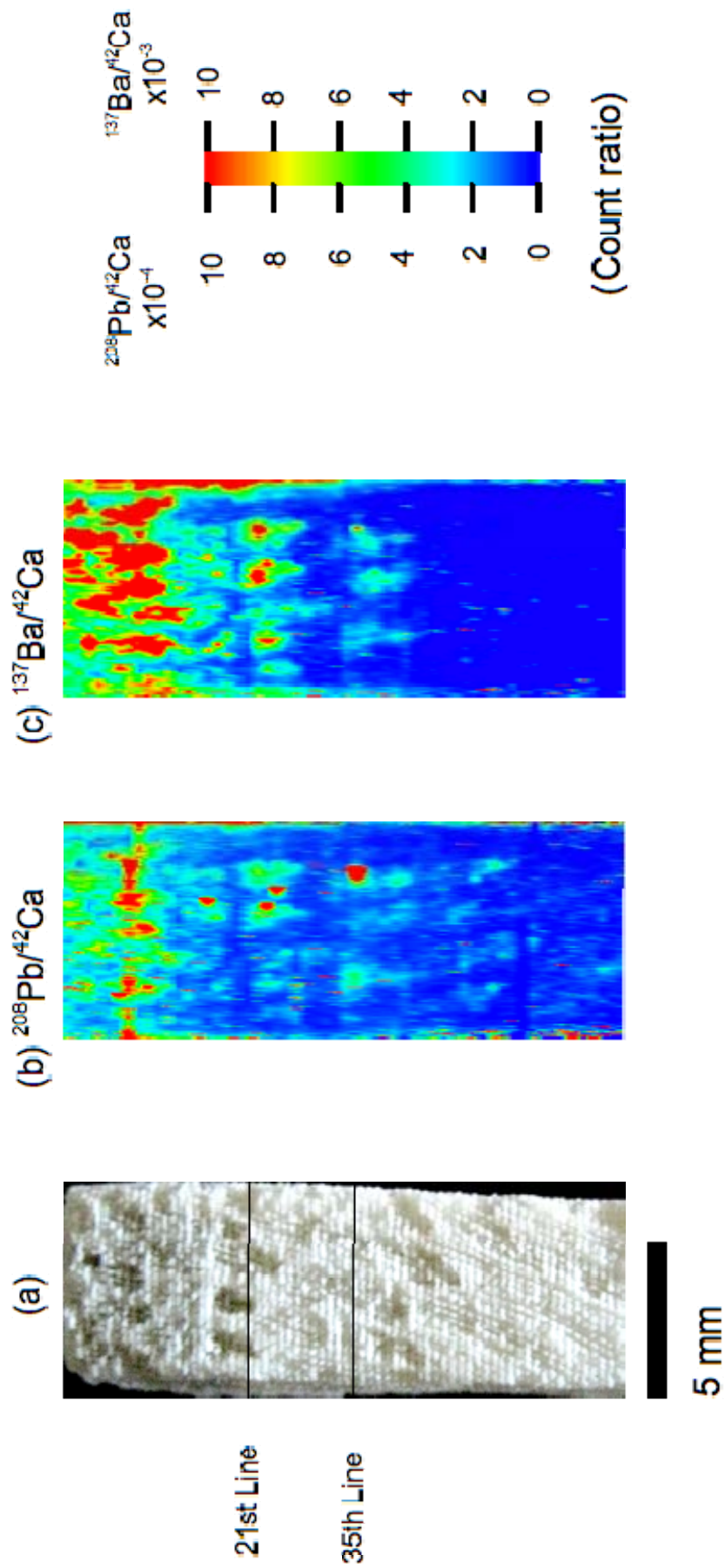


Fig. 5-4 (a) Photograph of the sliced coral sample from Khang Khao Island (KK-98) ablated by laser for two-dimensional analysis. Upper side represents the sample surface. The two-dimensional distribution of (b) $^{208}\text{Pb}/^{42}\text{Ca}$ and (c) $^{137}\text{Ba}/^{42}\text{Ca}$ in KK-98. Number beside the color scale bar indicates count ratio in two-dimensional distribution.

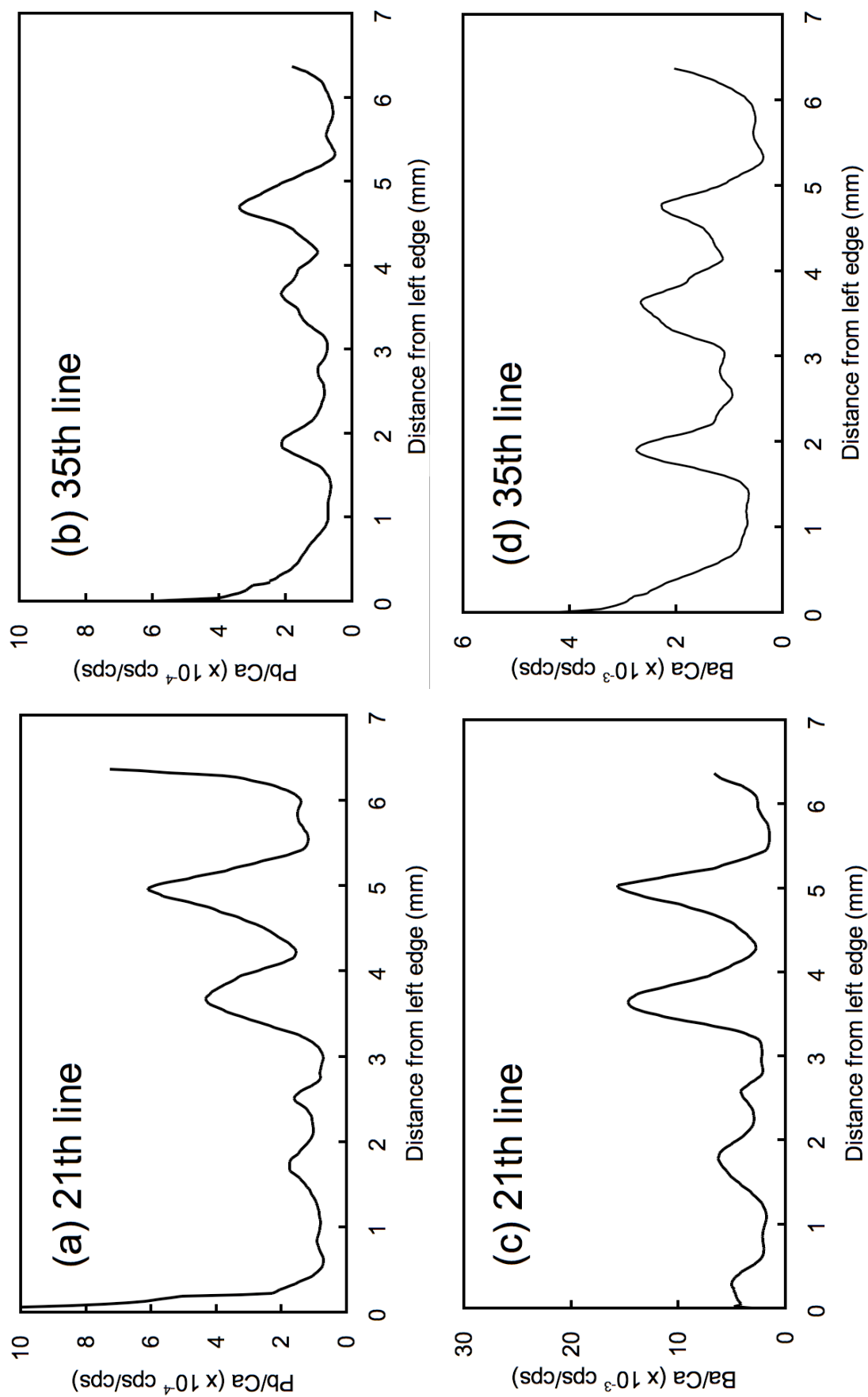


Fig. 5-5 Variation of count ratio of $^{208}Pb/^{42}Ca$ and $^{137}Ba/^{42}Ca$ in Khang Khao coral measured along 21st and 35th lines. (a) Pb/Ca in 21st line. (b) Pb/Ca in 35th line. (c) Ba/Ca in 21st line. (d) Ba/Ca in 35th line. The filtering procedure was carried.

第 6 章 結論

サンゴ骨格中の微量元素の含量を規定する因子について地球化学的な研究を行った。本研究の目的の一つは炭酸系パラメータのプロキシの検索であり、第 2-4 章ではサンゴ骨格中の F/Ca と B/Ca を測定して F/Ca、B/Ca が海水の炭酸系パラメータの 1 つである $[\text{CO}_3^{2-}]$ のプロキシとして利用できる可能性を検証した。第 2 章では、造礁サンゴ骨格中のフッ素含量をイオンクロマトグラフ法で測定し、サンゴ骨格中の F/Ca を規定する因子について考察した。造礁サンゴ骨格中の F/Ca は $\sim 4\text{-}6 \text{ mmol/mol}$ の範囲の値をとり、サンゴの生息する海水温と関係があることが明らかになった。炭酸塩平衡に基づく計算から、海水の温度の上昇に伴い海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ が減少する傾向が認められた。そのため、海水温とサンゴ骨格中の F/Ca は負の相関を持ち、サンゴが生育した海水の温度が高いほど、サンゴ骨格中の F/Ca が小さくなる傾向が見られた。また、沖縄県瀬底島で採取したコア状サンゴ骨格のおよそ 1 年間の成長に相当する区間 ($\sim 0\text{-}10 \text{ mm}$) の F/Ca を分析した。その結果、コア状サンゴ骨格中の F/Ca の季節変動 ($\sim 4.2\text{-}5.0 \text{ mmol/mol}$) が観測された。F/Ca の季節変動がおよそ 1 年間に記録されたと仮定すると、F/Ca と海水温には負の相関が示された。さらに、海水温から計算された海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ とコア状骨格の F/Ca に線的な相関が認められたことから、単一のサンゴ骨格中の F/Ca も主に海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ により規定される可能性が示された。

第 3 章では、高知県土佐湾の水深 185-350 m から採取した非共生サンゴ (*Flabellum deludens*, *Flabellum pavoninum*) の骨格中のフッ素含量を放射化分析法で測定した。水深の増加に伴い、非共生サンゴ骨格中の F/Ca が増大する傾向が見られた。また、非共生サンゴ骨格中の F/Ca は海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ と線的な相関を示すことが明らかとなった。非共生サンゴ骨格中の F/Ca は主に海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ に規定されると考えられる。この関係は第 2 章で示した造礁サンゴ骨格中の F/Ca と海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ の関係と一致する。海水の炭酸平衡に基づき、海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ と海水温 ($9 - 17 \text{ }^\circ\text{C}$) の関係を計算すると、海水中の $[\text{F}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ に対する海水温の影響はほとんどないと考えられる。そのため、温度はサンゴ骨格中の F/Ca にもほとんど影響しないと示唆された。しかし、水深の増加に伴い海水温は減少し、サンゴ骨格中の F/Ca は増加する傾向を持つため、海水温と非共生サンゴ骨格中の F/Ca には見かけ上、負の相関が示された。

第 2 章と第 3 章では褐虫藻を持つ造礁サンゴと褐虫藻を持たない深海サンゴの骨格中の F/Ca を測定した。その結果、褐虫藻の有無に関わらず、サンゴ骨格

中の F/Ca と海水中の $[F]^{-2}/[CO_3^{2-}]$ の間には、原点を通る直線的な相関が認められ、造礁サンゴ骨格と非共生サンゴ骨格のデータから得られる回帰線の傾きがほぼ一致した。このことから、海水からサンゴ骨格へのフッ素の取り込みは、褐虫藻の活動（光合成など）から影響は小さいと考えられる。

第4章では造礁サンゴ骨格中のホウ素含量（B/Ca）を即発ガンマ線分析法で定量し、サンゴ骨格中の B/Ca を規定する因子について考察した。海水からサンゴ骨格へのホウ素の共沈反応としてイオン交換反応（ $CaCO_3 + B(OH)_4^- = Ca(HBO_3) + HCO_3^-$ ）を仮定すると、サンゴ骨格中の B/Ca 比はイオン交換反応の平衡定数 K'_B と海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ の両方から影響を受ける。測定した造礁サンゴ骨格中の B/Ca は $\sim 0.4 - 0.7$ mmol/mol の範囲をとり、海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ と負の相関を示した。この結果から、海水中からサンゴ骨格中へのホウ素の共沈反応（イオン交換反応）の見かけの平衡定数（ K'_B ）は一定値をとらないことが示された。海水温と K'_B の関係を見ると、海水温の上昇に伴い K'_B は減少する。一方、海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ は海水温の上昇に伴い増加する。 K'_B に対する温度の効果は、海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ に対する温度効果よりも大きく、19 - 29 °C の温度上昇で K'_B は $\sim 50\%$ 減少するのに対し、海水中の $[B(OH)_4^-]/[HCO_3^-]$ は $\sim 35\%$ 減少する。したがって、温度上昇（19-29 °C）に伴い造礁サンゴ骨格中の B/Ca が減少する傾向が認められた。

第5章では、LA-ICP-MS 法を使って1982年から2008年にかけてカンカオ島（タイ湾北部）から採取したサンゴ骨格中のバリウム、バナジウム、カドミウム、水銀、鉛の定量を行った。カンカオ島のハマサンゴ骨格中の重金属含量は季節性のない断続的なピークを示した。カンカオ島のハマサンゴ骨格とルカン礁のハマサンゴ骨格の重金属含量を比較し、タイ湾への重金属の流出について議論した。カンカオ島のサンゴ骨格中の Ba/Ca はルカン礁のサンゴ骨格中の Ba/Ca より大きい値をとり、河川水中の岩石風化由来の Ba の影響を受けると示唆された。そのため、カンカオ島周辺の海水はタイ湾に流入する河川水の影響を受けるといえる。V/Ca 比から、1996年頃から2008年頃までタイ湾には人為的なバナジウムが流出したと示唆された。Cd/Ca 比と Hg/Ca 比から人為起源のカドミウムと水銀が1980年代から2008年までタイ湾に流出したと推測された。Pb/Ca は1998年と2001年に採取した骨格試料で非常に大きかったことから、1996年頃から2001年頃までタイ湾には人為起源の鉛が流出したと示された。また、LA-ICP-MS 法を使って1998年にカンカオ島から採取したサンゴ骨格の鉛とバリウムの二次元分布を作成した。鉛とバリウムの二次元分布パターンが似ていることから、タイ湾の人為起源の鉛は河川水によりタイ湾に供給されて

いた可能性が示された。

第 2-4 章の議論から、サンゴ骨格中の F/Ca と B/Ca をそれぞれ海水中の炭酸イオン濃度、重炭酸イオン濃度のプロキシとして利用できる可能性が示される。また、サンゴ骨格中の F/Ca と B/Ca は海水温とも相関を持つので、海水温のプロキシとしても利用できる可能性がある。第 5 章の議論から、ハマサンゴ骨格中に共沈したの金属 (V、Cd、Hg、Pb) の含量を LA-ICP-MS 法で定量することで、タイ湾のサンゴ礁海水へ的人為的な金属の流出をモニタリングできることが示された。また、YAG レーザーを利用した LA-ICP-MS 法では、微量元素を無機的に共沈した炭酸カルシウムが標準物質として利用できることを実証した。

引用文献

- Akagi, T., Hashimoto, Y., Fu, F. -F., Tsuno, H., Tao, H., Nakano, Y. (2004) Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattices: Species and site dependencies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2265-2273
- Alibert, C., Kinsley, L., Fallon, S. J. McCulloch, M. Berkelmans, R., McAllister, F. (2003) Source of trace element variability in Great Barrier Reef corals affected by Burdekin flood plumes, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 231-246
- Al-Rousan, S. A., Shioul, R. N., Al-Horani, F. A., Abu-Hilal, A. H. (2007) Heavy metal contents in growth bands of *Porites* corals: record of anthropogenic and human developments from the Jordanian Gulf of Aqaba. *Mar. Poll. Bull*, **12**, 1912-1922
- Appelquist, H., Jensen, K. O., Sevel, T., Hammer, C. (1978) Mercury in the Greenland Ice Sheet. *Nature* **273**. 657-659
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guérin, F., Masson, M., Robert, S. (2007) Budgets of Mn, Cd and Cu in the macrotidal Gironde estuary (SW France). *Mar. Chem.*, **107**, 433-448
- Barker, S., Elderfield, H. (2002) Foraminiferal calcification response to glacial-interglacial changes in atmospheric CO₂. *Science*, **297**, 833-836
- Beck, J. W., Edwards, R. L., Ito, E., Taylor, F. W., Recy, J., Rougeire, F., Joannot, P. and Henin, C. (1992) Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science*, **257**, 644-647
- Belloto, V. R., Mikeley, N. (2000) Improvements in calibration procedures for the quantitative determination of trace elements in carbonate material (mussel shells) by laser ablation ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **367**, 635-640

- Boonyatumanond, R., Wattayakorn, G., Togo, A., Takada, H. (2006) Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Mar. Poll. Bull.*, **52**, 942–956
- Boutron, C. F., Görlach, U., Candelone, J. P., Bolshov, M. A., Delmas, R. J. (1991) Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, **353**, 153–156
- Boyle E. A., Labeyrie L., Duplessy J. -C. (1995) Calcitic foraminiferal data confirmed by cadmium in aragonitic *Hoeglundina*: Application to the last glacial maximum in the northern Indian Ocean. *Paleoceanography*, **10**, 881–900
- Broecker, W. S., Peng, T. H. (1982) *Tracers in the Sea*, Elidigio, 690pp.
- Caldeira, K., Wickett, M. E., (2003) Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, **425**, 365
- Carpenter, R. (1969) Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1153-1167
- Cheevaporn, V., Menasveta, M. (2003) Water pollution and habitat degradation in the Gulf of Thailand. *Mar. Poll. Bull.*, **47**, 43-51
- Dietz, R., Riget, F., Johansen, P. (1996) Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine mammals. *Sci. Total Environ.*, **186**, 67-93
- Dodge, R. E., Gilbert, T. R. (1984) Chronology of lead pollution contained in banded coral skeletons. *Mar. Biol.*, **82**, 9-13
- Doney, S. (2010) The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry. *Science*, **328**, 1512-1516
- Elderfield, H., Yu, J. M., Anand, P., Kiefer, T., Nyland, B. (2006) Calibrations for benthic foraminiferal Mg/Ca palaeothermometry and the carbonate ion

hypothesis, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **250**, 633-649

- Edinger, E. N., Azmy, K., Diegor, W., Siregar, P. R. (2008). Heavy metal contamination from gold mining recorded in *Porites lobata* skeletons, Buyat-Ratototok district, North Sulawesi, Indonesia. *Mar. Poll. Bull.*, **56**, 1553-1569
- Etheridge, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Barnola, J. M., Morgan, V. I. (1996) Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn, *J. Geophys. Res.* **101**, 4115-4128
- Fallon, S. J., McCulloch, M. T., Alibert, C. (2003) Examining water temperature proxies in *Porites* corals from the Great Barrier Reef: a cross-shelf comparison, *Coral Reefs*, **22**, 389-404
- Fallon, S. J., McCulloch, M. T., van Woesik, R., Sinclair, D. J. (1999) Corals at their latitudinal limits: laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **172**, 221-238
- Foster, G. L., (2008) Seawater pH, pCO₂ and [CO₃²⁻] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: a boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera. *Earth Planet. Sci. Lett.* **271**, 254-266
- Gagan, M. K., Chivas, A. R., Isdale, P. J. (1994) High-resolution isotopic records from corals using ocean temperature and mass-spawing chronometers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 549-558.
- Gagnon, C., Pelletier, E., Mucci, A. (1997) Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.* **59**, 159-176
- Garrels, R. M., Christ, C. L. (1965) *Solution, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, 450pp.

- Guzman, H., Garcia, E. M., (2002) Mercury levels in coral reefs along the Caribbean Coast of Central America (Costa Rica and Panama). *Mar. Poll. Bull.*, **44**, 1415-1420
- Guzmán, H. M., Jarvis, K. E. (1996) Vanadium century record from Caribbean reef corals: A tracer of oil pollution in Panama. *Ambio*, **25**, 523-526
- Hagiwara, R (2003) Distribution, environmental condition and sexual reproduction of the zooxanthellae corals at the Banda area of Tateyama Bay, Chiba, Japan. *Midoriishi*, **14**, 24-30 (in Japanese)
- Halliday, A. N., Lee, D. C., Christensen, J. N., Rehkamper, M., Yi, W., Luo, X. Z., Hall, C. M., Ballentine, C. J., Pettke, T., Stirling, C. (1998). Applications of multiple collector-ICPMS to cosmochemistry, geochemistry, and paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 919-940
- Hart, S. R., Cohen, A. L. (1996) An ion probe study of annual cycle of Sr/Ca and other elements in coral. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 3075-3084
- Hemming, N. G., Hanson, G. N. (1992) Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 537-543
- Hirao, Y., Mabuchi, H., Fukuda, E., Tanaka, H., Imamura, T., Todoroki, H., Imamura, T., Fukuda, E., Kimura, K. (1986) Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geochem. J.*, **20**, 1-15
- Hönisch, B., Hemming, N. G., Archer, D., Siddall, M., McManus, J. F., (2009) Atmospheric carbon dioxide concentration across the mid-Pleistocene transition. *Science*, **324**, 1551-1554
- Hope, B. K. (1997) An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium, *Biogeochemistry*, **37**, 1-13

- Hossain, M. S., Ohde, S., Tanaka, K., Sirirattanachai, S., Snidbongs, A. (2008) Oxygen isotopic composition of *Porites* coral from the Northern Gulf of Thailand: an implication for its skeletal growth. *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **62**, 112-114
- Hungspreugs, M., Yuangthong, C. (1984) A History of Metal Pollution in the Upper Gulf of Thailand. *Mar. Poll. Bull.*, **14**, 465-469
- Ichikuni, M. (1979) Uptake of fluoride by aragonite, *Chem. Geol.*, **27**, 207-214
- Ichikuni, M., Kikuchi, K. (1972) Retention of boron by travertines. *Chem. Geol.*, **9**, 13-21
- Ichikuni, M., Tsurumi, M. (1990) Determination of traces of fluoride ion in carbonate minerals by ion chromatography. *Anal. Sci.*, **6**, 111-113
- Inoue, M., Hata, A., Suzuki, A., Nohara, M., Shikazono, N., Yim, W. W. S., Hantoro, W. S., Donghuai, S., Kawahata, H. (2006) Distribution and temporal changes of lead in the surface seawater in the western Pacific and adjacent seas derived from coral skeletons. *Environ. Pollut.*, **144**, 1045-1052
- Kamman, N., Engstrom, D. (2002). Historical and present fluxes of mercury to Vermont and New Hampshire lakes inferred from ^{210}Pb dated sediment cores. *Atm. Environ.*, **36**, 1599-1609
- Kawahata, H., Suzuki, A., Goto, K. (1997) Coral reef ecosystems as a source of atmospheric CO_2 : evidence from PCO_2 measurements of surface waters. *Coral Reefs*, **16**, 261-266
- Kawahata, H., Suzuki, A., Ayukai, T., Goto, K. (2000a) Distribution of the fugacity of carbon dioxide in the surface seawater of the Great Barrier Reef. *Mar. Chem.*, **72**, 252-272
- Kawahata, H., Yukino, I., Suzuki, A. (2000b) Terrestrial influence on the Shiraho

fringing reef, Ishigaki Island, Japan: high carbon input relative to phosphate. *Coral Reefs*, **19**, 172-178

Keeling, R. F., Piper, S. C., Bollenbacher, A. F., Walker, S. J. (2009) Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. *Trends: A Compendium of Data on Global Change*, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S.A., <http://cdiac.ornl.gov/>, Department of Energy, Oak Ridge, Tenn.

Kitada, Y., Fujimura, H., Tokeshi, R., Oomori, T. (2006) Air-sea CO₂ flux and gas change coefficient at the Sesoko coral reefs, Okinawa, Japan. *Galaxea*, **8**, 51-60

Kitano, Y., Okumura, M. (1973) Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. *Geochem. J.*, **7**, 37-49

Larison, J. R., Likens, E., Fitzpatrick, J. W., Crock, J. G. (2000) Cadmium toxicity among wildlife in the Colorado rocky mountains, *Nature*, **406**, 181-183

Lea, D. W., Shen, G. T., Boyle, E. A. (1989). Coralline barium records temporal variability in equatorial Pacific upwelling. *Nature*, **340**, 373–376

Marcantonio, F., Zimmerman, A., Xu, Y., Canuel, E. (2002) A Pb isotope record of mid-Atlantic US atmospheric Pb emissions in Chesapeake Bay sediments. *Mar. Chem.*, **77**, 123-132

Marchitto, T. M., Curry, W. B., Oppo, D. W. (2000) Zinc concentrations in benthic foraminifera reflect seawater chemistry, *Paleoceanography*, **15**, 299-306

Marchitto, T. M., Lynch-Stieglitz, J. Hemming, S. R. (2005) Deep Pacific CaCO₃ compensation and glacial-interglacial atmospheric CO₂, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **231**, 317-336

Martinez-Cortizas A. M., Pontevedra-Pomba X., Garcia-Rodeja E., Novoa-Munoz J. C., Shotyk W. (1999) Mercury in a Spanish peat bog: Archive of climate change and

atmospheric metal deposition. *Science*, **284**, 939-942

Mason, R. P., Fitzgerald, W. F., Morel, F. M. M. (1994) The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3191-3198

Mason, R. P., Lawson, N. M., Lawrence, A. L., Leaner, J. J., Lee, J. G., Sheu, G. R. (1999) Mercury in the Chesapeake Bay. *Mar. Chem.*, **65**, 77-96

Matthews, K. A., Grottoli, A. G., McDonough, W. F., Palardy, J. E. (2008) Upwelling, species, and depth effects on coral skeletal cadmium-to-calcium ratios (Cd/Ca). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 4537-4550

McCulloch, M., Fallon, S. J., Wyndham, T., Lough, J., Barnes, D. (2003) Coral Record of increased sediment flux to the inner Great Barrier Reef since European settlement, *Nature*, **421**, 727-730

Millero, F. J. (1979) The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1651-1661

Millero, F. J. (1995) Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 661-677

Mitsuguchi T., Matsumoto E., Abe O., Uchida T., and Isdale P. J. (1996) Mg/Ca thermometry in coral skeletons. *Science*, **274**, 961-963

Morse, J. W., Mackenzie, F. T. (1990) *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier, 707pp.

Mukai, H., Furuta, N., Fujii, T., Ambe, Y., Sakamoto, K., Hashimoto, Y. (1993) Characterization of sources of lead in the urban air of Asia using ratios of stable lead isotopes. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1347-1356

Murozumi, M., Chow, T. J., Patterson, C. C. (1969) Chemical concentrations of

pollutant aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247-1294

Nozaki, Y., Yamamoto, Y., Manaka, T., Amakawa, H., Snidvongs, A. (2001) Dissolved barium and radium isotopes in the Chao Phraya River estuarine mixing zone in Thailand. *Cont. Shelf Res.*, **21**, 1435-1448

Nriagu, J. O. (1998) Tales told in lead. *Science*, **281**, 1622-1623

Ocean Research Institute, University of Tokyo (1996) *Preliminary report of the Hakuho Maru cruise KH-95-1*, Ocean Research Institute, Univ. of Tokyo, 82 pp.

Okai, T., Suzuki, A., Kawahata, H., Terashima, S., Imai, N. (2002) Preparation of a new geological survey of Japan geochemical reference material: Coral JCp-1. *Geostand. Newsl.*, **26**, 95-99

Ohde, S., Hossain, M. M. M. (2004) Effect of CaCO₃ (aragonite) saturation state of seawater on calcification of *Porites* coral. *Geochem. J.*, **38**, 613-621

Ohde, S., van Woesik, R. (1999) Carbon dioxide flux and metabolic processes of a coral reef, Okinawa. *Bulletin of Marine Science*, **65**, 559-576

Orr, J. C., Fabry, V. J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S. C., Feely, R. A., Gnanadesikan, A., Gruber, N., Ishida, A., Joos, F., Key, R. M., Lindsay, K., Maier-Reimer, E., Matear, R., Monfray, P., Mouchet, A., Najjar, R. G., Plattner, G. -K., Rodgers, K. B., Sabine, C. L. Sarmiento, J. L., Schlitzer, R., Slater, R. D., Totterdell, I. J., Weirig, M. -F., Yamanaka Y., Yool, A. (2005) Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, **437**, 681-686

Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J. -M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davisk, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz C., Saltzmank, E., Stievenard, M. (1999) Climate and atmospheric history of the past 420,000 years

- from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399**, 429-436
- Pingitore, N. E., Meitzner, G. Lowe, K. M., (1995) Identification of sulfate in natural carbonates by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2477-2483
- Polprasert, C. (1982) Heavy metal pollution in the Chao Phraya River estuary. *Water Res.*, **16**, 775-784
- Ramos, A. A., Shigeru, Ohde., Hossain, M. M. M., Ozaki., H., Sirirattanachai, S., Apurado, J. L. (2005) Determination of fluorine in coral skeletons by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **266**, 19-29
- Ramos, R., Cipriani, R., Guzman, H. M., García, E. (2009) Chronology of mercury enrichment factors in reef corals from western Venezuela. *Mar. Poll. Bull.*, **58**, 222-229
- Roos-Barracough, F., Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Shotyk, W. (2002) A 14,500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences, and a correlation to bromine accumulation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **202**, 435-451
- Rosenheim, B. E., Swart, P. K., Thorrold, S. R. (2008) Minor and trace elements in sclerosponge *Ceratoporella nicholsoni*: Biogenic aragonite near the inorganic endmember? *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **228**, 109-129
- Rosenthal, Y., Boyle, E. A. (1993) Factors controlling the fluoride content of planktonic foraminifera: An evaluation of its paleoceanographic applicability. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 335-346
- Rosenthal, Y., Boyle, E. A., Slowey, N. (1997) Temperature control on the incorporation of magnesium, strontium, fluorine and cadmium into benthic foraminiferal shells from Little Bahama Bank: Prospect for thermocline paleoceanography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 3633-3643

- Rüggeberg, A., Fietzke, J., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W. -C., Freiwald, A., (2008) Stable strontium isotopes ($\delta^{88/86}\text{Sr}$) in cold-water corals—reconstruction of intermediate ocean water temperatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **269**, 570-575
- Runnalls, L. A., Coleman, M. L. (2003) Record of natural and anthropogenic changes in reef environments (Barbados West Indies) using laser ablation ICP-MS and sclerochronology on coral cores. *Coral Reefs*, **22**, 416-426
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., Wanninkhof, R., Wong, C. S., Walleye, D. W. R., Tilbrook, B., Millero, F. J., Peng, T. -H., Kozyr, A., Ono, T., Rios, A. F. (2004) The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science*, **305**, 367-371
- Schäfer J., Norra, S., Klein, D., Blanc, G. (2009) Mobility of trace metals associated with urban particles exposed to natural waters of various salinities from the Gironde Estuary, France. *J. Soils Sedim.*, **9**, 374-392
- Schuster, P. F., Krabbenhoft, D. P., Naftz, D. L., Cecil, L. D., Olson, M. L., Dewild, J. F., Susong, D. D., Green, J. R., Abbott, M. L. (2002) Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: A glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Tech.*, **36**, 2303-2310
- Shen, G. T., Boyle, E. A. (1988) Determination of lead, cadmium, and other trace metals in annually-banded corals, *Chem. Geol.*, **67**, 47-62
- Shen, G. T., Boyle, E. A., Lea, D. W. (1987) Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout. *Nature*, **328**, 794-796
- Shiller, A. M., Boyle, E. A. (1991) Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: Behavior at high discharge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3241-3251
- Shirai, K., Kusakabe, M., Nakai, S., Ishii, T., Watanabe, T., Hiyagon, H., Sano, Y.,

- (2005) Deep-sea coral geochemistry: implication for the vital effect. *Chem. Geol.*, **224**, 212-222
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, P. G., Cheburkin, A. K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J. D., Reese, S., van der Knaap W. O. (1998). History of atmospheric lead deposition since 12,370 C-14 yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, **281**, 1635-1640
- Sinclair, D., Kinsley, L. P., McCulloch, M. T. (1998) High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 1889–1901
- Sinclair, D. J., Williams, B., Risk, M. (2006) A biological origin for climate signals in corals—Trace element “vital effects” are ubiquitous in Scleractinian coral skeletons. *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L17707
- Slemr, F., Langer, E. (1992) Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature*, **355**,434-437
- Smith, S. V., Buddemeier, R. W., Redalje, R. C., Houck, J. E. (1979) Strontium-calcium thermometry in coral skeletons. *Science*, **204**, 404-407
- Tang, D., Warnken, K. W., Santschi, P. H. (2002) Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. *Mar. Chem.*, **78**, 29-45
- Wang, Q., Kim, D., Dionysiou, D. D., Sorial, G. A., Timberlake, D. (2004) Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems - A literature review. *Environ. Pollut.*, **131**, 323-336
- Wattayakorn, G., King, B., Wolanski, E., Suthanaruk, P. (1998) Seasonal dispersion of petroleum contaminants in the Gulf of Thailand. *Cont. Shelf Res.*, **18**, 641-659
- Wei, G., McCulloch, M. T., Mortimer, G., Deng, W. and Xie, L. (2009) Evidence for ocean acidification in the Great Barrier Reef of Australia, *Geochim. Cosmochim.*

Acta, **73**, 2332-2346

Wyndham, T., McCulloch, M., Fallon, S. J., Alibert, C. (2004) High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2067-2080

Yu, J., Elderfield, H., Hönisch, B., (2007) B/Ca in planktonic foraminifera as a proxy for surface seawater pH. *Paleoceanography*, **22**, PA2202

Yu, J., Elderfield, H. (2007) Benthic foraminiferal B/Ca ratios reflect deep water carbonate saturation state. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **258**, 73-86

Yu, J., Foster, G. L., Elderfield, H. Broecker, W. S., Clark, E. (2010) An evaluation of benthic foraminiferal B/Ca and $\delta^{11}\text{B}$ for deep ocean carbonate ion and pH reconstruction. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **293**, 114-120